



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

---

Présentée et soutenue par :

Mme ELODIE CATHERINE MARTIN

le jeudi 12 juillet 2018

Titre :

Métallurgie et comportement mécanique de structures minces brasées  
pour la production d'échangeurs thermiques

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ERIC ANDRIEU

Rapporteurs :

Mme ANNE-FRANÇOISE GOURGUES-LORENZON, MINESPARISTECH

M. PASCAL PAILLARD, POLYTECH NANTES

Membre(s) du jury :

M. YANN LE PETITCORPS, UNIVERSITE BORDEAUX 1, Président

M. ERIC ANDRIEU, INP TOULOUSE, Membre

M. JEROME ROCCHI, LIEBHERR AEROSPACE TOULOUSE SAS, Membre

M. JOËL DOUIN, CEMES TOULOUSE, Membre

M. JONATHAN HUGUES, IRT SAINT-EXUPERY, Membre

M. THIERRY MAZET, UNIVERSITÉ LORRAINE, Membre



Ce fut long et laborieux mais une page se tourne enfin. Je suis contente d'en être arrivée là car sans l'aide d'un grand nombre de personnes, je n'y serais jamais arrivée ; j'aimerais donc tous vous remercier. Si c'était à refaire, je ne sais pas si je le referais mais je ne regrette pas de l'avoir fait ! J'ai énormément progressé professionnellement, surtout personnellement, pendant ces trois années et des poussières et ce sera, j'en suis sûre bénéfique pour la suite.

Je remercie tout d'abord Monsieur Yann Le Petitcorps, professeur à l'Université de Bordeaux, pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse et pour l'avoir présidé. Je tiens également à remercier les deux rapporteurs de ces travaux : Monsieur Pascal Paillard, professeur à l'Université de Nantes et particulièrement Madame Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, professeur des MINES ParisTech, qui a lu avec attention et application la totalité de ce jadis long manuscrit qui, après quelques modifications, a retrouvé une taille normale. Merci également pour ses questions et ses interventions qui ont toujours été pertinentes et constructives lors de la soutenance.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Joël Douin, Directeur de Recherche CNRS au CEMES pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Merci également à Monsieur Thierry Mazet, Professeur associé à l'EEIGM pour sa présence lors de la soutenance et son expertise sur le sujet.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jérôme Rocchi, Docteur à Liebherr Aerospace Toulouse, qui a participé à mon encadrement côté industriel. J'en profite pour dire merci à toutes les personnes de LTS que j'ai côtoyées de plus ou moins près. Merci particulièrement à Xavier Labarrere pour son aide et sa grande réactivité. Merci également à Mathieu Galinier pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier Monsieur Jonathan Hugues, Docteur à l'IRT Saint-Exupéry, pour l'investissement qu'il a mis dans ces travaux de thèse, pour son soutien, pour ses conseils et pour tout le reste. Heureusement que tu étais là, et particulièrement au début pour me guider dans les premiers mois.

Je remercie également Madame Olga Gomonoova, Maître de conférences à la Siberian State University, qui s'est beaucoup investie dans ces travaux de thèse et qui s'est chargée de toute la partie modélisation.

Un grand merci à Monsieur Éric Andrieu, Professeur à l'INP de Toulouse, qui a encadré ces travaux de thèse. Même si au départ je pense qu'il m'a plutôt choisie pour mes qualités rugbystiques que scientifiques, il a quand même réussi à me porter/supporter jusqu'au bout et ce n'était pas une mince affaire ! Je te suis infiniment reconnaissante pour tout ce que tu m'as appris et apporté, même s'il m'est arrivé de pester un peu contre toi ! Merci de m'avoir fait grandir, prendre un peu confiance en moi, là aussi je partais de loin. Merci pour ton optimisme à toute épreuve, ton soutien, particulièrement dans la dernière ligne droite où tu as toujours su répondre présent. Merci de m'avoir aidée à me rendre un peu plus fière de mon travail et de moi. Merci pour tout Éric.

Je tiens à remercier tous les membres du CIRIMAT et tout d'abord les permanents. Merci à Dominique Poquillon pour son soutien à Olga pour la partie modélisation et merci à Jacques Lacaze, grâce à lui l'ATD n'a presque plus de secret pour moi ! Merci à Ronan Mainguy pour son aide et sa grande disponibilité pour toute la partie montage de manip, à Gilles pour la découpe des éprouvettes et à Alessandro Pugliara pour le MET et surtout pour son magnifique accent italien et ses belles chansons ! Merci également à Katia et Caroline, c'était toujours un plaisir de venir papoter avec vous ! Et merci à Maële Aufray pour ses précieux conseils en escalade, Olivier, Jérémy, ...

Avant de remercier tous les doctorants, je voudrais dire merci à Relou et Florian. C'est grâce à eux ou à cause d'eux que j'en suis arrivée là ! On va dire que jusqu'à la veille de la soutenance c'était à cause d'eux, et qu'aujourd'hui c'est grâce à eux ! Florian a eu la bonne idée de me prendre en stage et de me convaincre qu'une thèse ça pouvait être bien pour moi (ma seule consolation est de savoir que je ne suis pas la seule à m'être faite avoir...).

Merci ensuite à tous les doctorants, les anciens et les plus récents pour ces intéressants et ô combien nombreux échanges scientifiques ! Non, je plaisante ! Merci pour les à côté boulot surtout : Jacques, Charlotte, Loïc le plus beau (tes petites fesses me manquent), Maxime, Coralie, Héloïse, Ugras, Michau, Romain, Pierre, Bruno, Mathieu, Dédé, Jordan, Nathan, Laura, Camille le deuxième plus beau, Claire et je dois en oublier quelques-uns encore... Vous me manquez un peu quand même ! Merci aussi aux camarades de Midival où j'ai également passé un peu de temps. Je tiens à remercier particulièrement mes camarades de bureau : Florian, Jon, Carole, Olga, Alex, Benoît, Pan Pan, Tommy, Marlette, Chaton et Xavier ! Ce n'était pas un open-space, c'est juste que je suis restée un peu longtemps... Alex tu es la meilleure ne l'oublie pas ! Je suis contente d'avoir trouvé une vraie princesse comme moi ! ^^ Chaton, j'espère que tu profites de pouvoir dormir sur tes deux oreilles maintenant que je ne suis plus là !

Je remercie également mes camarades de Tarbes, mon ancien co-bureau Joël qui a eu la lourde tâche de me supporter pendant les 6 derniers mois... Merci à Jade, Jean-Denis, Nathalie, Yannick, Baptiste, Lionel, Guillaume, Amandine, Laurence, Nicolas et d'autres que j'ai dû oublier...

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes camarades de l'IUT, de l'école et du rugby, qui sont aussi devenu(e)s des ami(e)s: les anciennes Captain, ma Bisou, Brutu, Tut, Llannes, Tatïe, Momïe, Percy... Et merci à toutes les personnes que j'ai croisées pendant ces presque 4 années ; vous avez tous contribué plus ou moins à ce que je suis devenue aujourd'hui et désolée si j'ai oublié des personnes. Malgré certains évènements, je remercie Sylvain et toute la famille Raimondi qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

Je voudrais adresser mes remerciements à toute ma famille qui a toujours été là pour moi et surtout qui me supporte : maman, papa, Christianette, Béber, JP-O, papi, mamie, Audrey<sup>2</sup> et Pauline! Merci de m'avoir aidée de près comme de loin, pour les corrections du manuscrit et même en conférence !

Merci enfin à une dernière personne, la plus patiente que je connaisse et la seule qui arrive à gérer aussi bien mes crises de panique afin de rendre ainsi les choses plus faciles ! Merci d'être toi et merci d'être là pour moi.



## Table des matières

INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE.....	3
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	I-11
<b>1. Les métaux d'apport base nickel .....</b>	<b>I-14</b>
1.1. La température de brasage .....	I-18
1.2. Le temps passé à la température de brasage .....	I-22
1.3. Les vitesses de refroidissement .....	I-31
1.4. L'épaisseur initiale de brasure .....	I-32
1.5. L'état de surface des pièces à assembler .....	I-38
1.6. La charge appliquée pendant le brasage.....	I-38
1.7. L'atmosphère de brasage .....	I-40
1.8. Les traitements thermiques de diffusion post-brasage .....	I-41
<b>2. Effets du cycle de brasage sur l'état métallurgique du substrat.....</b>	<b>I-43</b>
2.1. Le Ni 201, l'Alliage 600 et l'Alliage 625 : alliages base nickel .....	I-43
2.2. L'AISI 444 : acier inoxydable ferritique.....	I-52
<b>3. Cas des échangeurs .....</b>	<b>I-58</b>
3.1. Emboutissage et mise en forme.....	I-59
3.2. Spécificités des produits minces .....	I-60
<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>I-64</b>
<b>Références.....</b>	<b>I-65</b>
 CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	 II-73
<b>1. Caractérisations microstructurales et métallurgiques .....</b>	<b>II-74</b>
<b>2. Caractérisations des propriétés mécaniques .....</b>	<b>II-80</b>
<b>3. Incertitude sur les résultats.....</b>	<b>II-89</b>
<b>Références.....</b>	<b>II-90</b>
 CHAPITRE III : ETUDE DU METAL D'APPORT ET APPROCHE METALLURGIQUE DU CYCLE DE BRASAGE.....	 III-93
<b>1. Présentation du métal d'apport à l'état de réception : poudre .....</b>	<b>III-94</b>
1.1. Aspects métallurgiques .....	III-94
1.2. Aspects mécaniques.....	III-96
<b>2. Evolution de l'état métallurgique à l'issue du cycle de brasage : brasure .....</b>	<b>III-97</b>
<b>3. Relations entre microstructures et propriétés mécaniques .....</b>	<b>III-127</b>
<b>4. Approche métallurgique des interactions entre la brasure et les métaux de base.....</b>	<b>III-130</b>
<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>III-143</b>
<b>Références.....</b>	<b>III-144</b>
 CHAPITRE IV : ETUDE DES METAUX DE BASE ET APPROCHE MECANIQUE DU CYCLE DE BRASAGE .....	 IV-145
<b>1. Présentation des métaux de base .....</b>	<b>IV-146</b>
1.1. Aspects métallurgiques .....	IV-148
1.2. Aspects mécaniques.....	IV-152
<b>2. Evolution de l'état métallurgique à l'issue du cycle de brasage : métaux de base .....</b>	<b>IV-156</b>
<b>3. Relations entre microstructures et propriétés mécaniques .....</b>	<b>IV-161</b>
<b>4. Approche mécanique des interactions entre la brasure et les métaux de base .....</b>	<b>IV-165</b>

Synthèse du chapitre .....	IV-186
Références.....	IV-187
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	191
Résumé .....	196
Abstract.....	196

# Introduction et contexte de l'étude

La démarche d'étude empruntée dans ce travail de thèse a été construite en ciblant deux objectifs majeurs. En premier lieu, il s'agissait de répondre à une problématique industrielle complexe, multiprocessus et multi-échelles en identifiant les paramètres du premier ordre et en apportant des solutions à court terme susceptibles de réduire voire d'évincer les formes d'endommagement les plus pénalisantes pour la pièce. En second lieu, il s'agissait de développer des expériences dédiées dont l'exploitation alimenterait une base de données permettant d'envisager la modélisation des différents phénomènes impliqués dans l'endommagement des structures étudiées sur des bases physiques réelles. Ce débroussaillage préalable, fournit des résultats qui sont et seront exploités pour la modélisation qui est entreprise dans le cadre d'autres travaux (modèle développé par Olga Gomonoova et thèse menée par Bruno Jacques).

Liebherr Aerospace Toulouse SAS (LTS) est spécialisé dans les systèmes intégrés de gestion de l'air pour des applications aéronautiques. Le système intégré de gestion de l'air repose sur différents sous-systèmes comme détaillés sur la Figure 1.

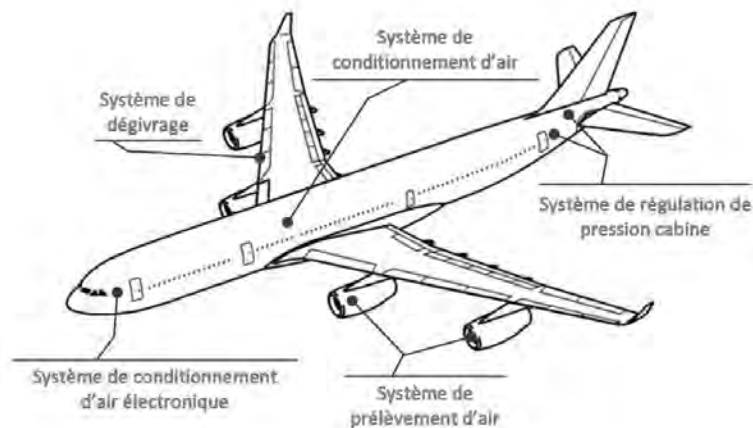


Figure 1 : Représentation du système intégré de gestion de l'air sur la vue schématique d'un avion

Le système de prélèvement d'air sur les étages de compression des moteurs, nécessaire pour alimenter le système de conditionnement d'air et de pressurisation de l'avion, est le sous-système le plus sollicité thermiquement et mécaniquement. Il se compose de vannes de régulation de pression et d'un échangeur de chaleur. L'objectif de ce système est d'élever la température de l'air prélevé en entrée moteur et circulant en flux croisé dans la passe froide de l'échangeur afin qu'il puisse être introduit dans la structure avion. Durant ce processus d'échange, la température de l'air de la passe chaude évolue de 600 °C à 250 °C environ, Figure 2.

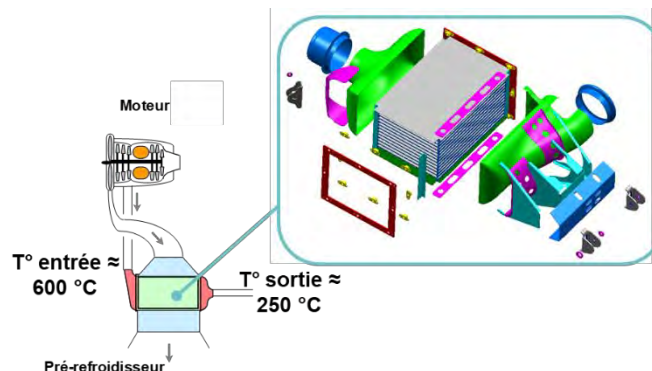


Figure 2 : Représentation du système de prélèvement d'air

Les échangeurs de chaleur sont constitués d'un empilement de plaques et d'intercalaires sur lequel sont soudées des boîtes d'entrée et de sortie d'air. Le faisceau, où se situe l'échange thermique, est constitué d'une succession de passes chaudes et de passes froides, Figure 3.

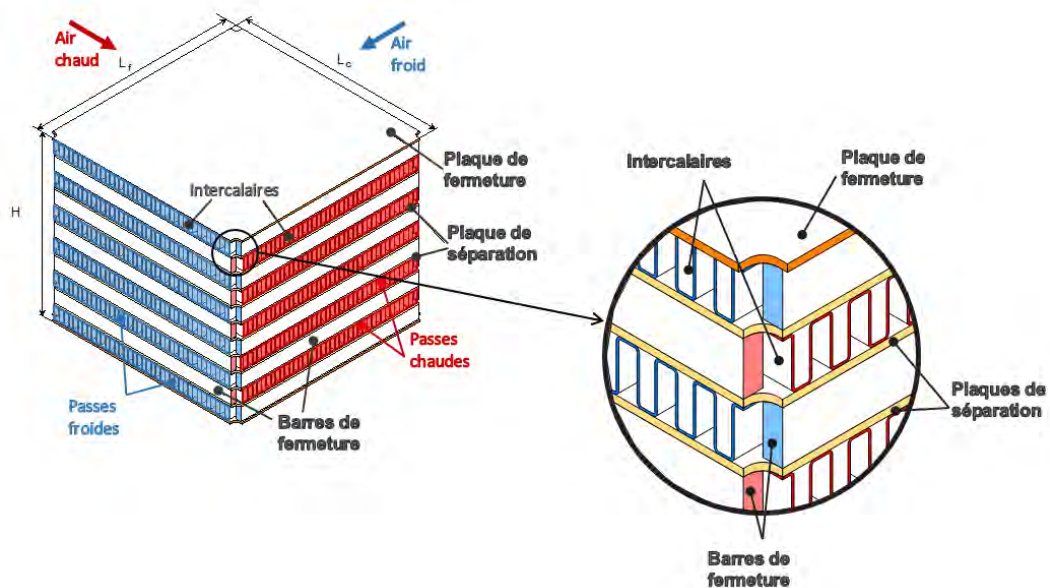


Figure 3 : Représentation d'un échangeur de chaleur

Ces passes sont constituées d'intercalaires et séparées entre elles par des plaques de séparation. Des barres et des plaques de fermeture assurent ensuite l'étanchéité et la stabilité dimensionnelle du système.

Le procédé de brasage à haute température et sous atmosphère contrôlée permet l'assemblage de ces faisceaux. L'industriel a alors de nombreuses latitudes pour optimiser ce procédé. L'approvisionnement matière en fait partie. A titre d'exemple, le métal d'apport peut être fourni sous différents conditionnements : poudre, feuillets de brasure... Les feuillets métalliques, quant à eux, sont disponibles avec des épaisseurs variables et trois géométries d'emboutissage : droit, offset et wavy. Les séquences d'empilement dans un faisceau peuvent être de différents types : droit/droit, droit/offset, droit/wavy, offset/wavy, offset/offset et wavy/wavy. Les feuillets métalliques peuvent être constitués de Ni 201, d'Alliage 600 et d'acier AISI 444. Seules les plaques de séparation, les barres et les plaques de fermeture sont uniquement en Alliage 625. Différents tests et essais ont été réalisés en amont par l'industriel afin d'optimiser le cycle de brasage au niveau notamment de la thermique et de la charge appliquée sur l'empilement d'intercalaires. Cependant, pour le procédé optimisé, de nombreux défauts peuvent encore subsister en sortie du cycle de brasage et conduire à une non-intégrité de l'échangeur de chaleur. Ces défauts, à l'échelle macroscopique et microscopique, ont différentes origines.

Pour ce qui concerne les défauts macroscopiques visibles à l'œil nu, ils peuvent être liés à :

- des problèmes de géométrie globale de l'échangeur (parallélépipède imparfait), Figure 4,
- des décalages de barres de fermeture,
- des pertes de contact entre la plaque de fermeture et la barre de fermeture et/ou entre la plaque de fermeture et l'intercalaire,
- des pertes de contact entre la plaque de séparation et la barre de fermeture et/ou entre la plaque de séparation et l'intercalaire,
- des défauts dimensionnels avec des différences de hauteur entre les barres de fermeture et les intercalaires avec des écrasements localisés voire généralisés dans certains cas, notamment au niveau des passes avec une géométrie normale qui sont positionnées juste en-dessous ou au-dessus des passes avec une géométrie renforcée,
- des intercalaires avec des défauts géométriques d'angle  $\alpha$  pour la zone en appui avec la plaque de séparation, d'angle  $\beta$  pour la verticalité des jambes de l'onde et de rayon de courbure R pour la partie de l'intercalaire faisant le lien entre la partie horizontale et la partie verticale, Figure 5.



Figure 4 : Défaut géométrique global, parallélépipède imparfait (hauteur faisceau = 388 mm)

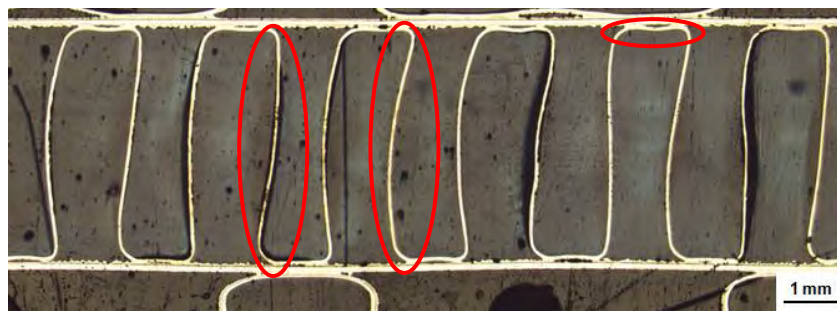


Figure 5 : Défauts géométriques observés sur un intercalaire après un cycle de brasage

Pour ce qui concerne les défauts microscopiques, leur identification est indispensable pour comprendre l'origine de certains problèmes. Ces défauts peuvent être liés à :

- la présence de pores, de soufflures et de longueurs non brasées dans le joint, Figure 6,
- l'absence de congé de raccordement au niveau des rayons de l'intercalaire,
- des appuis non brasés localement,
- des fissures se propageant sous les barres de fermeture et dans les joints brasés.

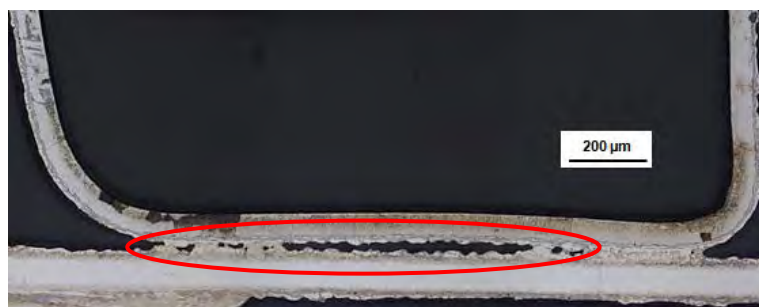


Figure 6 : Défaut de brasage entre la plaque de séparation en Alliage 625 et un intercalaire

L'ensemble de ces défauts à différentes échelles provoque tous types de problèmes. A titre d'exemple, l'absence de brasage entre les barres de fermeture et les plaques de séparation en Alliage 625 diminue l'étanchéité du faisceau. Les performances de l'échangeur sont alors compromises à cause des fuites d'air entre les passes chaudes et les passes froides. Ensuite, des défauts de hauteur de passes, de verticalité et de décalage de barres de fermeture peuvent, pour les cas les plus critiques, rendre impossible le soudage des boîtes d'entrée et de sortie d'air. Les absences de brasage entre les intercalaires et les plaques de fermeture entraînent une diminution des performances de l'échangeur. De plus, si ce type de défaut est localisé à

différents endroits sur le faisceau et/ou sur de grandes distances, l'intégrité mécanique du faisceau est diminuée. En fonction du degré de gravité des défauts observés, l'échangeur de chaleur peut être accepté, réparé ou rebuté.

Certains défauts peuvent être induits en amont du procédé de brasage et d'autres pendant le procédé de brasage lui-même. Deux types d'action sont alors envisageables : soit agir sur les étapes antérieures au cycle de brasage, comme par exemple au niveau de l'approvisionnement matière et du procédé de mise en forme par emboutissage des intercalaires, soit au niveau du protocole de brasage en agissant sur l'homogénéité thermique et/ou sur le niveau de charge appliquée sur l'empilement. Bien entendu, ces deux types d'action peuvent être menés conjointement.

Deux objectifs principaux ont alors guidé la démarche de cette étude : un objectif à court terme et un objectif à moyen terme.

Pour ce qui concerne l'objectif à court terme, il s'agit d'apporter rapidement des solutions à l'industriel pour que la production puisse se poursuivre en limitant les pertes financières pour l'entreprise. Les différentes études de caractérisation menées dans le cadre de ce mémoire permettent de renseigner l'industriel sur les propriétés des feuillards à température ambiante et en température, sur les géométries d'intercalaires qui s'approchent plus ou moins de l'idéalité et sur les effets des variations de composition chimique de la brasure. Du point de vue du protocole de fabrication, il est possible de proposer des modifications concernant le cycle thermique, la température maximale, la charge appliquée et l'atmosphère de brasage.

Pour ce qui concerne l'objectif à moyen terme, il s'agit de développer des expériences dédiées avec une exploitation des résultats à plusieurs niveaux, c'est-à-dire directement transposables à l'industrie mais également utilisables pour alimenter des modèles (Olga Gomonova) et d'autres travaux (thèse de Bruno Jacques). La caractérisation des évolutions métallurgiques et mécaniques des métaux de base, de la brasure et des interactions entre les deux, associée aux essais de fluage anisotherme, participe à ce développement.

La question suivante peut alors être soulevée :

Dans quelle mesure la situation réelle s'écarte-t-elle de l'idéalité et comment se comporte un échangeur avec des zones qui sont en contact et d'autres qui ne le sont pas ?

Des éléments de réponse sont apportés grâce aux études menées sur les évolutions métallurgiques de la brasure seule, des systèmes métal de base/brasure, métal de base/brasure/plaque de séparation et métal de base/brasure/plaque de séparation/brasure/métal de base. De plus, l'application d'une charge uniaxiale sur l'ensemble de l'empilement constitue une solution pour ramener des conditions de contact vers ce que l'on considère comme idéal. C'est la raison pour laquelle il est utile d'étudier les conditions de contact au moyen d'essais de compression à température ambiante et d'essais de fluage anisotherme sur éprouvettes et sur intercalaires.

Cependant, industriellement, différentes variables d'entrées conditionnent le procédé de brasage. L'approvisionnement matière pour la brasure et la mise en forme par emboutissage peuvent être cités. Le protocole de fabrication qui associe les différents types d'intercalaires entre eux, droit, offset et wavy, complique encore la problématique. Les variables sont donc d'ordre métallurgique et d'ordre mécanique au niveau des matériaux d'une part et de la structure d'autre part. En parallèle, d'autres facteurs doivent également être pris en compte comme l'application des efforts, l'effet du cycle thermique et de l'environnement de brasage.

A titre d'exemple, la mise en forme par emboutissage des intercalaires engendre des imperfections géométriques. De plus, les métaux de base ont la particularité d'être sous forme de produits minces et sont donc associés à des comportements spécifiques qui doivent être caractérisés à l'état de réception. La modélisation du procédé d'emboutissage, dont nous avons profité, fournit des éléments de réponse concernant la distribution des déformations plastiques et des contraintes résiduelles emmagasinées dans les intercalaires. Elle permet donc d'identifier les paramètres du premier ordre pour la formation des différents défauts géométriques. Les résultats des essais de compression à température ambiante ont permis d'une part, d'écarter des géométries qui ne sont pas adéquates et d'autre part, de valider la modélisation du comportement de structures minces en compression, modèle développé par Olga Gomonova. Les structures

modélisées sont, dans un premier temps, réputées parfaites puis, dans un second temps, construites avec des défauts de formes représentatives de la réalité. Les premiers calculs, réalisés à température ambiante, permettent d'avoir une idée des distributions des contraintes et des déformations dans la structure à l'état initial et fixent les conditions d'entrée pour le brasage. Ils permettent également une meilleure définition des conditions aux limites pour la modélisation, notamment au niveau des conditions de contact qui sont réputées imparfaites à cause des défauts de forme des intercalaires. Ces premiers résultats ont été présentés lors des « Reshetnev Readings » à Krasnoyarsk et font l'objet d'articles en cours.

Les essais de fluage anisotherme développés au laboratoire CIRIMAT ont permis d'acquérir des mesures relatives à la tenue mécanique des intercalaires en fonction des matières et des géométries sous contraintes thermiques. Les sollicitations mécaniques appliquées dans ces essais sont plus sévères que les conditions réelles car les intercalaires sont testés sans le soutien des barres de fermeture. Néanmoins, ces conditions sont plus représentatives des intercalaires qui sont positionnés au cœur du faisceau et donc loin des barres de fermeture. Cependant, dans une première approche, ces essais de fluage anisotherme ont été réalisés sans ajout de brasure car les conditions environnementales spécifiques nécessaires pour le brasage n'ont pas pu être reproduites sur le dispositif expérimental. Toutefois, ces essais sont très utiles pour évaluer le domaine de température au sein duquel le fluage des intercalaires apparaît et, de ce fait, le domaine de température dans lequel les calculs de structure doivent intégrer le fluage. De plus, l'exploitation des résultats de ces essais permet de modéliser la redistribution des efforts entre les différentes couches et leurs imperfections. En outre, l'absence des barres de fermeture ne permet pas de décorréler la résistance au fluage des intercalaires des phénomènes de relaxation des contraintes. Pendant la montée en température, au début du cycle de brasage, les efforts sont repris à la fois par les barres de fermeture et par les intercalaires qui sont alors soumis à un chargement mécanique assimilable à du fluage anisotherme. Une fois que la brasure fond en périphérie, les efforts sont petit à petit encaissés par les intercalaires à cœur et le soutien des barres de fermeture n'est plus effectif. Les intercalaires, proches des barres de fermeture, peuvent alors relaxer leurs contraintes. Une fois que la brasure devient liquide à cœur, les barres de fermeture reprennent les efforts appliqués et les intercalaires au centre du faisceau peuvent à leur tour relaxer leurs contraintes. Cette relaxation des contraintes peut se traduire de différentes manières, par glissement ou flambement par exemple. Elle peut également se produire avant que la brasure ne fonde. Deux cas de figure peuvent alors se présenter pour le comportement des intercalaires. Soit les intercalaires possèdent encore une réserve élastique et vont pouvoir revenir au contact et rendre possible la formation d'un joint brasé entre les intercalaires et les plaques de séparation. Soit les intercalaires sont d'ores et déjà déformés plastiquement et le retour élastique n'est pas suffisant pour revenir au contact. Dans le cas où la quantité de brasure est suffisante, le contact entre la plaque de séparation et l'intercalaire peut être assuré par un joint épais susceptible de contenir des phases fragiles. Ces deux scénarii se produisent aléatoirement sur l'ensemble des sommets d'onde du fait de la non-maitrise du procédé d'emboutissage et des défauts géométriques qu'il induit.

A terme, l'objectif est de modéliser le comportement de la structure en y ajoutant dans un premier temps l'effet de la température qui modifie la microstructure des métaux de base et donc la réponse mécanique, puis, dans un second temps, l'effet de la brasure qui entraîne des évolutions métallurgiques à cause des phénomènes d'interdiffusion et de dissolution. Ces interactions ne sont pas sans conséquence sur l'évolution des propriétés mécaniques et sur les conditions de contact. Le changement d'état de la brasure, de solide à liquide en passant par pâteux, peut en effet provoquer des instabilités au niveau des appuis entre les intercalaires et les plaques de séparation pouvant entraîner des phénomènes de glissement et des effondrements en cisaillement. Afin d'aider à la compréhension des phénomènes, les évolutions métallurgiques et mécaniques des métaux de base ont été caractérisées pour les différentes conditions : à l'état initial, après un cycle de brasage et après un cycle de brasage avec brasure. Ces résultats ont également été complétés par des essais de fluage anisotherme. L'ensemble de ces données peut alors être utilisé pour compléter les modèles.

Un point important, révélé par des anomalies de comportement mécanique, a été également étudié. Bien que respectant la spécification imposée en termes de fourchettes de composition chimique, les variations de composition chimique d'un lot à l'autre de métal d'apport modifient le comportement en fusion et en solidification de la brasure. C'est le cas notamment de la teneur en silicium. Ces brasures peuvent alors être plus ou moins proches de la composition eutectique (hypo ou hyper-eutectique). Les proportions et la



nature des phases primaires s'en trouvent alors modifiées. Un problème récurrent de brasage, observé chez LTS mettant en cause un lot de brasure, a conduit à une étude approfondie de différents lots de brasure (analyses chimiques, ATD, observations métallographiques, microsonde, DRX, MET, EBSD, tenue mécanique). Cette étude a montré que les lots de brasure peuvent être soit hypoeutectiques, soit hypereutectiques. La présence de phases primaires en grande quantité décale les températures de liquidus vers les hautes températures en diminuant la quantité de liquide disponible. Cet effet peut être responsable de défauts de mouillage, de pores et donc d'un brasage défectueux. Le changement de nature des phases primaires induit, quant à lui, des variations importantes de propriétés mécaniques en fonction de la composition chimique de ces phases et particulièrement de leur teneur en silicium. Finalement, les chemins de solidification de la brasure sont à la fois sensibles à la composition chimique de la poudre initiale, particulièrement pour le silicium, mais aussi aux vitesses de refroidissement.

L'étude de la brasure, des métaux de base et des interactions entre les deux d'un point de vue métallurgique et mécanique permet d'apporter des données utiles par la suite pour la construction de modèles. Elle permet de faire du calcul de comportement de structures minces brasées en intégrant l'effet du cycle de brasage d'un point de vue thermique et environnemental ainsi que le rôle de la brasure. Afin de mener à bien ce type de démarche, il faut au préalable connaître les évolutions métallurgiques et mécaniques de la brasure, des feuillards et de leurs interactions en fonction de la température. Par la suite, le comportement des intercalaires en fluage anisotherme sans et avec interaction avec la brasure nécessitait d'être étudié. Les interactions avec la brasure entraînent des évolutions de l'état métallurgique et des propriétés mécaniques qui agissent sur les conditions de contact et d'appui des intercalaires sur les plaques de séparation. Les résultats de ces essais fournissent des éléments de validation supplémentaires pour la modélisation et sont dans certains cas directement applicables au procédé de brasage industriel.

L'exploitation de l'ensemble des résultats et l'utilisation des modèles amènent à des réflexions concernant les modifications pouvant être apportées au procédé de brasage industriel. Tout d'abord, le procédé de mise en forme des intercalaires étant imparfaitement maîtrisé induit de nombreux défauts géométriques. Les différents métaux de base ne présentent pas de surcroît les mêmes capacités d'emboutissage. Pour ce qui concerne le métal d'apport, l'utilisation de brasure en poudre n'est pas optimale pour avoir une maîtrise de l'épaisseur des joints et de la quantité de brasure. De plus, l'ajout de brasure manuellement sur les barres de fermeture apporte des incertitudes supplémentaires. L'utilisation de feuillards de brasure semblerait plus adaptée à l'application industrielle et permettrait une meilleure maîtrise de la quantité de brasure. La BNi-8 n'étant pas disponible dans ce conditionnement, l'emploi d'un autre type de brasure peut être envisagé.

Ce travail s'inscrit donc dans ce contexte et s'intitule : « **Métallurgie et comportement mécanique de structures minces brasées pour la production d'échangeurs thermiques** ». Tout d'abord, le Chapitre I est consacré à une revue bibliographique sur le procédé de brasage et les spécificités des produits minces. Le Chapitre II décrit, quant à lui, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation. Ensuite, le Chapitre III et le Chapitre IV sont respectivement consacrés à l'étude de l'évolution des états métallurgiques et mécaniques du métal d'apport et des métaux de base induite par l'effet de la température ainsi que sur les interactions qui se produisent entre le métal d'apport et les métaux de base lors du cycle de brasage d'un point de vue métallurgique et mécanique, modifiant ainsi leur comportement. Enfin, les conclusions et perspectives de cette étude sont présentées.



# Chapitre I : Etude bibliographique

L'utilisation de la brasure a été attestée dès l'Egypte antique. Cette technique a été observée sur des bracelets retrouvés dans le sarcophage de Toutankhamon. Il s'agit de rubans d'or tordus de telle sorte à avoir une forme arrondie et dont les extrémités ont été assemblées par brasage. De plus, dans les « Risques professionnels des bijoutiers-joailliers », le Docteur Jacques Piollat parle des peintures murales des tombes égyptiennes de Nebauin et Ipuky datant de 1380 av. J.-C. Ces peintures montrent des orfèvres au travail et il est ainsi possible d'observer par quels moyens les métaux étaient fondus. L'or devant fondre à 1000 °C, les artisans égyptiens soufflaient tout d'abord sur un feu grâce à des roseaux puis ils inventèrent petit à petit le four à soufflet. Selon lui, les premières brasures sont apparues car l'or à l'état naturel est mélangé à d'autres métaux comme l'argent, le cuivre et l'arsenic. Pendant le chauffage, l'or allié forme alors naturellement des brasures possédant des températures de fusion abaissées. Les orfèvres de l'Antiquité réussissaient cette prouesse technique grâce au « brasage par diffusion » comme le montre la fixation de l'anneau de suspension, appelé aussi bélière, sur ce pendentif en or en forme de chien, Figure I-1 [1].

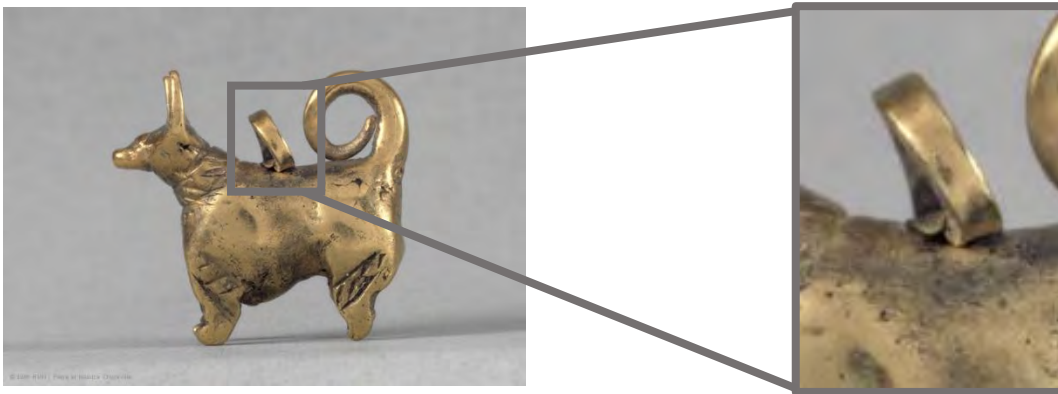


Figure I-1 : Le Petit Chien pendeloque de Suse (à gauche), zoom sur la bélière à droite [2]

Ce bijou, faisant 1,5 cm x 1,4 cm pour un poids de 2,3 g, regroupe toutes les techniques métallurgiques connues à l'Uruk récent, période qui se situe entre 3300 et 3100 av. J.-C. En effet, une ébauche du corps a été, en premier lieu, fondue à la cire perdue. Par souci d'économie de métal, un noyau d'argile a été placé au centre de la pièce. Les oreilles, le museau, les pattes et la queue ont été réalisés par étirage à chaud. Les détails du pelage et du collier de l'animal ont été figurés grâce à la technique de ciselure. Enfin, la bélière a été fixée par brasage. Il a alors fallu abaisser la température du métal utilisé pour faire la jonction entre les deux éléments pour éviter que la statuette ne fonde. Pour cela, une brasure composée de cuivre et d'or a été utilisée. Ainsi, ayant un point de fusion inférieur aux alliages respectifs du chien et de l'anneau de suspension, cette dernière a permis de solidariser les pièces sans les endommager [1] [2].

Cette technique de brasage par diffusion a été redécouverte au XIX<sup>ème</sup> siècle par le prêtre Johannes Schulz et au XX<sup>ème</sup> siècle par l'anglais Henry Littledale. Le procédé de brasage par diffusion repose sur le principe, selon lequel certains sels de cuivre sont réduits dans une atmosphère chargée en monoxyde de carbone, dans les fours à charbon de bois par exemple. Une fois cette réduction achevée, les composés du cuivre, au contact de l'or ou de l'argent, se transforment par réaction chimique en un alliage possédant un point de fusion inférieur [1].

Le brasage est donc un procédé d'assemblage qui permet de lier entre eux des métaux de base en les portant à haute température en présence d'un métal d'apport. La température de brasage doit être inférieure au solidus des métaux de base mais supérieure au liquidus de la brasure. Le métal d'apport est donc le seul à être à l'état liquide pendant l'opération de brasage. Cette définition implique que la brasure mouille la surface des métaux de base, se propage dans le joint grâce aux forces capillaires et diffuse dans les métaux de base, Figure I-2 [3] [4]. Dans un premier temps, la liaison est créée par la diffusion du métal d'apport dans le métal de base puis, dans un second temps, par la solidification du liquide résiduel pendant le refroidissement [5].

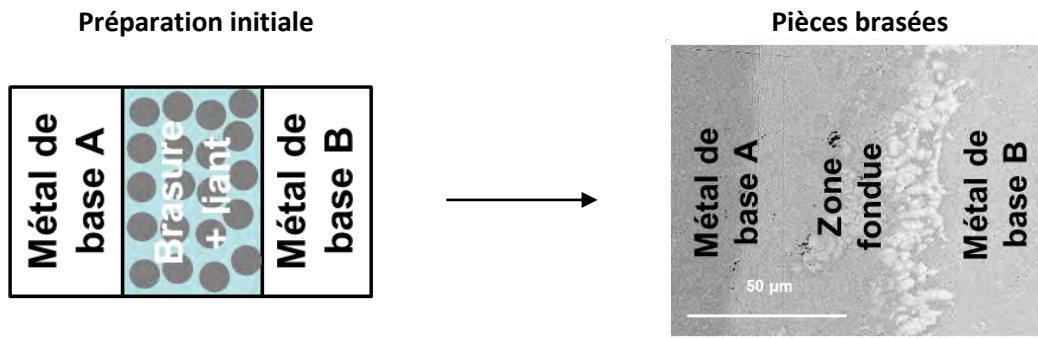


Figure I-2 : Schéma de principe du procédé de brasage

Le brasage fort se distingue alors du brasage tendre. Le point différenciant ces deux procédés d'assemblage est la température de liquidus du métal d'apport, température à laquelle la brasure est entièrement fondue. Pour des températures supérieures à 450 °C, le brasage est dit fort alors que pour des températures inférieures à 450 °C, le brasage est dit tendre [6]. Dans « L'art des peuples italiques : 3000 à 300 avant J.-C. », le procédé de brasage tendre existe depuis le VI<sup>ème</sup> siècle av. J.-C. chez les Étrusques, venant des échanges commerciaux avec les grecs. « Il s'agit d'une soudure à l'étain ou au plomb. Ce procédé présente des avantages puisqu'il s'exécute à une température basse (200 °C à 300 °C). La jonction se fait par une interface qui se forme entre l'alliage de brasure étain/plomb et le bronze » [1]. Il ne faut pas confondre le brasage avec le soudage qui est un autre procédé d'assemblage où les composés métalliques sont liés entre eux par fusion ou recristallisation des métaux de base grâce à l'application de chaleur, de pression ou des deux simultanément. En effet, pour le soudage, les métaux de bases sont fondus alors que pour le brasage, seul le métal d'apport entre en fusion.

Par la suite, seul le brasage fort sera étudié car il s'agit du procédé d'assemblage utilisé dans l'aéronautique pour la production d'échangeurs thermiques comme décrit précédemment dans le contexte de cette étude. Les métaux d'apports sont de manière générale des alliages d'argent, d'aluminium, d'or, de cuivre, de cobalt et de nickel. Une attention toute particulière va être portée aux brasures base nickel [6].

La Figure I-3 décrit les différentes étapes d'un cycle de brasage classiquement réalisé en industrie.

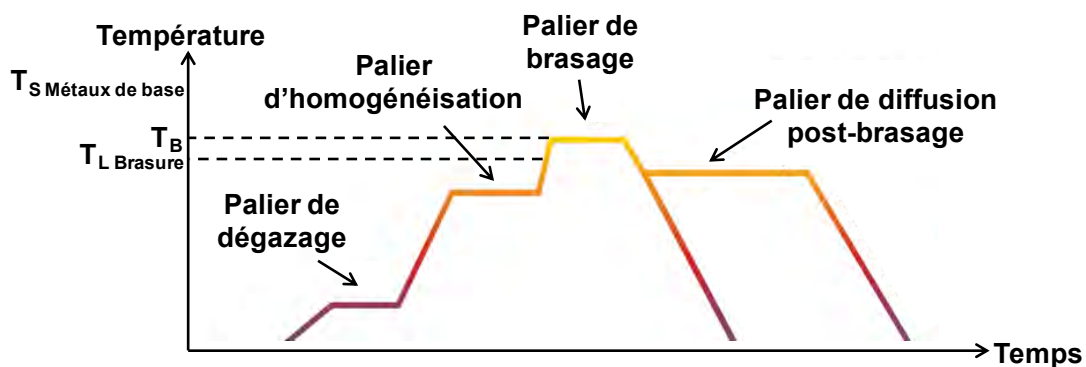


Figure I-3 : Cycle thermique typiquement utilisé pour le brasage au four [6]

Le premier palier de dégazage d'une dizaine de minutes environ permet de se débarrasser des solvants présents dans la pâte ou dans le liant qui accompagne la brasure. La température choisie dépend de la température de sublimation et d'évaporation des éléments à éliminer. Cette étape prévient l'apparition de pores dans la brasure et restaure la qualité de l'atmosphère qui peut être dégradée à la suite du dégazage. Le deuxième palier d'homogénéisation est réalisé quelques dizaines de degrés en-dessous de la température de liquidus de la brasure. Le temps de brasage varie en fonction de la taille des pièces, l'objectif étant que la température cible soit atteinte dans toute la pièce avant l'opération de brasage afin de minimiser les gradients thermiques et d'avoir par la suite une fusion homogène de la brasure.

Le palier de brasage s'effectue ensuite quelques dizaines de degrés au-dessus de la température de liquidus de la brasure. Les vitesses de chauffage doivent être rapides afin de limiter le phénomène de liquation mais les contraintes engendrées par les gradients thermiques et les interactions métallurgiques peuvent être importantes. La durée du palier à la température de brasage doit être suffisamment longue pour laisser le temps au métal d'apport de fondre et de s'écouler dans les joints. De plus, la durée passée à la température de brasage dépend de la charge présente dans le four. Dans l'idéal, la température de brasage doit être contrôlée en mesurant la température directement dans le joint brasé [7].

Le refroidissement à partir de la température de brasage est lent jusqu'à la température de solidus pour contrôler la solidification. Ensuite, il peut être accéléré sans oublier de limiter les gradients thermiques qui peuvent provoquer des déformations sur les pièces et perturber l'état métallurgique du produit final.

Un traitement de diffusion alternatif peut être réalisé à la suite de l'opération de brasage. Ce dernier permet de faire diffuser certains éléments et d'homogénéiser les microstructures. A titre d'exemple, pour les brasures contenant du bore, des traitements de 2 heures à 4 heures entre 1065 °C et 1150 °C peuvent être appliqués [6].

Différents phénomènes physiques se mettent en place lors du brasage : le mouillage caractérisé par l'angle de contact, l'étalement dépendant de la surface, la capillarité, la diffusion ou interdiffusion et la dissolution. L'ensemble de ces processus conduit à la formation d'un joint brasé auquel est associé, dans la majeure partie des cas, un gradient de microstructure et de propriétés mécaniques. Le terme érosion est employé lorsque la dissolution du métal de base dans le métal d'apport est excessive.

Après cette introduction sur le brasage, une étude sur la famille des brasures base nickel est présentée. La BNI-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu), utilisée chez LTS, en fait partie. Puis, les propriétés des métaux de base sont décrites de manière globale avant de s'intéresser aux cas particuliers des échangeurs et des propriétés mécaniques spécifiques liées aux produits minces.

### 1. Les métaux d'apport base nickel

Les brasures base nickel sont couramment utilisées dans l'industrie aéronautique que ce soit pour la réparation ou bien l'assemblage de pièces classiquement en alliages base nickel et en aciers inoxydables [5] [8] [9] [10]. Ces brasures possèdent de nombreuses qualités. Elles permettent notamment d'obtenir des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion intéressantes ainsi qu'une bonne tenue en température. De plus, le nickel est particulièrement compatible avec les autres éléments d'alliage [3] [6] [10]. Les éléments d'alliage communément utilisés avec ce type de brasure sont le chrome, le silicium, le bore, le phosphore, le fer, le cuivre et le tungstène [3] [10]. Le chrome permet d'augmenter la résistance à l'oxydation haute température et accroît la résistance du joint. Le tungstène est, quant à lui, bénéfique pour la tenue en température. Le cuivre permet en plus d'améliorer la résistance à la corrosion et les caractéristiques de mouillage et d'écoulement. Le fer agit comme barrière à la migration des éléments du métal de base dans le métal d'apport. Il favorise également l'écoulement de la brasure et renforce la tenue mécanique du joint. Tous les autres éléments cités ont pour mission principale d'abaisser la température de fusion de la brasure et sont ainsi appelés des fondants [3] [6] [10]. A titre d'exemple, dans les systèmes binaires Ni-Si et Ni-B, l'ajout de 1 %at de silicium ou de bore permet de diminuer respectivement la température de liquidus de 23 °C et de 22,3 °C [11]. Le molybdène, le titane et le niobium peuvent également être utilisés comme éléments d'alliage. Ces derniers peuvent se combiner avec le carbone pour former des carbures qui apportent une résistance supplémentaire et contrôlent efficacement la croissance des grains. Si la quantité de carbone n'est pas assez importante, le titane et le niobium restent en solution solide et augmentent la résistance à la corrosion de la matrice. Le molybdène améliore également la résistance à la corrosion. Le bore, le silicium et le phosphore se comportent tous un peu de la même manière et permettent d'élever la résistance à l'oxydation, à la corrosion et la tenue du joint à haute température en affinant la taille de grains dans le cas du silicium. Du fait de son encombrement stérique, le silicium ne diffuse pas aussi facilement que le bore [3] [6] [10] [12]. Cependant, ces trois éléments forment facilement des composés intermétalliques durs et fragiles avec le nickel qui sont préjudiciables pour les propriétés mécaniques du joint brasé. Ces intermétalliques sont d'autant plus nocifs lorsqu'ils forment une ligne continue dans le joint brasé, fournissant alors un chemin privilégié pour l'initiation et la propagation de fissures pouvant alors aboutir à une rupture prématurée [5] [9] [10] [13]. La ségrégation du bore dans le

métal de base peut avoir différents effets comme l'amélioration de la cohésion et la diminution de la tension de surface des joints de grains mais aussi des vitesses de diffusion aux joints de grains plus faibles et des changements dans la morphologie de la phase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) et/ou des carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dans le cas des superalliages base nickel comme l'Inconel 718 [13].

Les applications utilisant des métaux d'apport base nickel requièrent donc une parfaite connaissance de la dépendance de la qualité du joint brasé aux variables du procédé [14]. Une meilleure compréhension des phénomènes de solidification et de formation de ces composés intermétalliques permet d'améliorer le contrôle de la qualité des joints brasés en maîtrisant la quantité de phases fragiles présentes [9]. Ces dernières peuvent être diminuées voire éliminées grâce à une maîtrise du procédé de brasage ou à la suite de traitement thermique de diffusion post-brasage. Il est alors possible de modifier la microstructure du métal d'apport et de la transformer en une solution solide ductile. Sa formation est fonction notamment de la température et de la durée du brasage, de l'écartement du joint et des conditions de traitements thermiques après brasage [10] [14]. Il faut cependant prendre en compte les différences de cinétiques de diffusion des éléments d'alliage constituant la brasure. Il sera plus ou moins facile de transformer les phases fragiles en solution solide ductile. A titre d'exemple, à cause entre autre de leur encombrement stérique, le bore, le silicium et le phosphore ne diffusent pas à la même vitesse, du métal d'apport vers le métal de base. Leurs coefficients de diffusion respectifs leur confèrent donc des propriétés d'étalement et d'agression différentes [3] [6] [10]. Les cinétiques sont beaucoup moins rapides avec les métaux d'apport contenant du phosphore plutôt que du silicium ou du bore. De plus, les brasures contenant du phosphore sont considérées comme étant les plus fragiles. Malgré ce constat, les brasures contenant du phosphore et du silicium sont utilisées pour l'industrie nucléaire. En effet, le bore ne peut être utilisé car il absorbe les neutrons et peut provoquer une fragilisation des matériaux s'il transmute en hélium sous l'effet des radiations. Cette dernière étape entraîne la formation de pores et un risque de gonflement du matériau [10].

Au cours du brasage, l'assemblage se compose de trois zones distinctes qui sont le métal d'apport, le métal de base et la zone fondue [3] [9]. Tuah-Poku et al. [15] ont proposé de découper le procédé de brasage en 4 étapes :

- fusion de la brasure,
- élargissement du joint engendré par la dissolution du métal de base,
- solidification isotherme par diffusion du liquide vers le métal de base,
- homogénéisation finale.

Il faut savoir que dans l'industrie, l'étape de solidification isotherme est souvent incomplète. En effet, les cinétiques de diffusion à l'état solide sont lentes et des traitements longs ou à hautes températures sont nécessaires, ce qui n'est pas avantageux en production. Le procédé est donc souvent stoppé par le refroidissement final qui induit une solidification anisotherme du liquide encore présent dans le joint [16] [17]. Pour les applications où la tenue mécanique n'est pas rédhibitoire, la présence de phases eutectiques est acceptable et les temps de brasage peuvent être réduits. En revanche, pour les pièces sollicitées mécaniquement, ces phases eutectiques doivent être éliminées car elles sont généralement réputées fragiles [17]. Trois zones distinctes sont alors définies, la zone solidifiée de manière isotherme, la zone solidifiée de manière anisotherme et la zone affectée dans le métal de base par la diffusion des éléments du métal d'apport. La première zone se forme suite aux phénomènes d'interdiffusion entre le métal d'apport et le métal de base pendant le maintien à la température de brasage. La microstructure est principalement composée d'une solution solide  $\gamma$ -Ni et d'une faible proportion de phases intermétalliques. La deuxième zone se forme pendant le refroidissement à partir du liquide qui n'a pas eu le temps de solidifier à la température de brasage. La microstructure de cette zone est constituée d'eutectiques binaires et ternaires de  $\gamma$ -Ni et de composés intermétalliques de type borures, siliciures et phosphures par exemple. Enfin, la troisième zone se forme dans la partie du métal de base adjacente au métal d'apport et se traduit par la formation de précipités aux joints de grains, souvent riches en bore du fait de sa diffusion rapide et de sa faible solubilité dans le métal de base. La largeur de la zone affectée dépend évidemment de la température et du temps de brasage [18].

Un exemple est illustré sur la Figure I-4 dans le cas d'un brasage isotherme d'un métal de base pur (A) brasé avec un métal d'apport eutectique (A-B) de composition chimique  $c_0$ . L'alliage de brasage (BA pour Brazing Alloy) est initialement positionné entre deux pièces du métal de base (BM pour Base Metal) à assembler, a) sur la Figure I-4 [17].

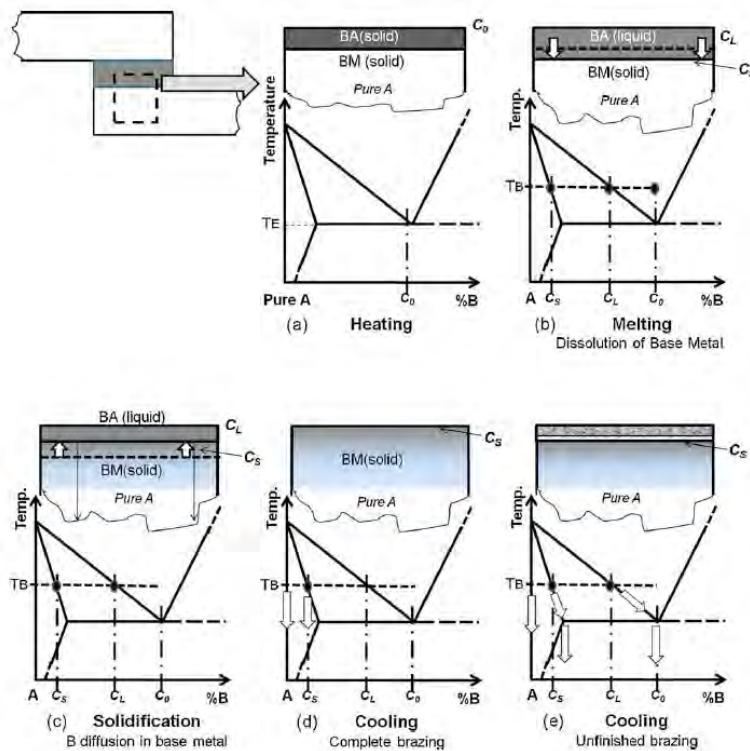


Figure I-4 : Illustration des différentes étapes d'un brasage isotherme entre un métal de base pur (A) et un alliage (A-B) possédant une température de fusion inférieure [17]

Ensuite, l'assemblage BM/BA/BM est chauffé jusqu'à la température de brasage ( $T_B$ ). BA fond et remplit le joint par capillarité, b) sur la Figure I-4. Dans cet exemple, le liquide de composition chimique  $c_L$  est supposé homogène. De plus, la composition d'équilibre solide  $c_S$  n'est atteinte qu'à l'interface entre le solide et le liquide et un gradient se retrouve sous la surface. Pendant le traitement isotherme à la température de brasage, l'élément B diffuse progressivement du liquide vers le BM. Cette diffusion est associée au déplacement de l'interface liquide/solide pour compenser la perte d'élément B dans le joint et conserver la composition d'équilibre du liquide à la température de brasage, solidification isotherme c) sur la Figure I-4. Le processus peut être stoppé par refroidissement lorsque la solidification isotherme est terminée, d) sur la Figure I-4 ou avant qu'elle soit terminée, e) sur la Figure I-4. Dans ce dernier cas, le liquide restant se solidifie pendant le refroidissement avec la formation de phases pro-eutectiques puis eutectiques [17].

Pendant le cycle de brasage, la dissolution du métal de base commence à partir du moment où la phase liquide du métal d'apport est formée à la concentration eutectique. Cette dissolution ne dure pas plus d'une dizaine de secondes car la phase liquide est rapidement saturée en éléments métalliques tels que le cobalt, le nickel, le chrome et le tungstène [11]. A titre d'exemple, dans le cas du superalliage base nickel, CMSX-2, brasé avec la MBF-80 (Ni-15,2Cr-4B) à 1250 °C, ce processus est achevé en dix secondes [19] [20]. La dissolution du métal de base dans le métal d'apport entraîne une augmentation de la température de fusion de la brasure au-dessus de la température de brasage au niveau de la zone d'interface menant à la formation d'une couche d'une solution solide de  $\gamma$ -Ni à cause de la migration des atomes de nickel, de chrome et de silicium présents dans le métal d'apport. Cette solution solide de  $\gamma$ -Ni se retrouve dans la zone d'interface des brasures base nickel et croît à partir des surfaces en contact avec le liquide. D'une manière générale, la solidification commence à partir du métal de base et se dirige vers le centre du joint [3] [9]. Une fois l'équilibre chimique atteint, la dissolution du métal de base s'arrête et la diffusion des éléments de la brasure vers le métal de base commence. C'est le début de la solidification isotherme [11] [21]. Pendant cette étape, le transfert de masse se produit aux vitesses correspondant aux processus de diffusion dans les



métaux solides. A titre d'exemple, le taux de diffusion du bore est trois fois plus rapide que celui du silicium et du chrome grâce à son faible rayon atomique [22] [23]. C'est donc le bore qui, lorsqu'il est présent, détermine les vitesses de solidification isotherme [17]. D'autre part, le bore présente une solubilité extrêmement faible dans tous les métaux de base fortement alliés car il possède un mauvais ajustement avec les sites interstitiels et de substitution de la maille cristalline. A titre d'exemple, dans l'AISI 316, acier inoxydable austénitique, la solubilité du bore est de 90 ppm à 1125 °C et tombe à 30 ppm à 900 °C [24]. Par conséquent, la diffusion du bore se fait efficacement par les grains [25] et particulièrement par les joints de grains [26] où il diminue l'énergie d'interface et réagit avec le fer, le chrome et le molybdène [27]. Les produits de ces réactions sont des borures et des carbonitrures, pour les métaux de base contenant du carbone, respectivement de type  $(\text{CrFeMo})_x\text{B}_y$  et  $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$  [23]. La force motrice permettant la formation de ces borures est leur grande énergie libre de Gibbs, qui est respectivement de 295,9 kJ/mol pour  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  et de 242,7 kJ/mol pour  $\text{Cr}_3\text{B}_5$  [25]. L'appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains autour des borures, où il est alors ségrégué, entraîne un phénomène bien connu correspondant à une diminution locale de la tenue à la corrosion de l'assemblage brasé [11].

Dans le cas où le métal d'apport contient du chrome, du bore et du silicium, les composés intermétalliques sont des borures de nickel et/ou de chrome et des siliciures de nickel [5]. La formation de ces derniers se fait plus tardivement car la vitesse de diffusion du silicium est plus lente [11]. Il est parfois possible que le silicium reste en substitution dans la solution solide (NiCoCr) qui compose l'ensemble du joint [28]. Généralement, la dernière portion de liquide se solidifie en eutectiques binaires et ternaires de type  $\gamma$ -Ni/borures de Ni,  $\gamma$ -Ni/siliciures de Ni,  $\gamma$ -Ni/borures de Cr,  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/borures de Cr et  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni.

Dans le cas où seul le silicium est présent (BNi-5 : Ni-19Cr-10,2Si), la solidification se termine par des eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/siliciures de Ni. Lorsque le métal d'apport contient du bore, le premier eutectique binaire formé est communément le  $\gamma$ -Ni/borures de Ni, ce qui entraîne un enrichissement du liquide en chrome. En absence de silicium (Microbraz 150 : Ni-15Cr-3,5B), le liquide restant se solidifie éventuellement en eutectiques ternaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/borures de Cr.

Lorsque le silicium est présent (BNi-1a : Ni-14Cr-4,5Si-4,5Fe-3B), la formation des eutectiques ternaires précédents n'a pas lieu et les eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Cr se forment à la place. Le liquide restant est alors enrichi en silicium et la dernière portion de liquide se solidifie en eutectiques ternaires  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni.

Pour les métaux d'apport contenant du nickel, du bore, du silicium mais pas de chrome (BNi-4 : Ni-3,5Si-1,9B), après la formation des eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni, le liquide s'enrichit graduellement en silicium et se solidifie éventuellement en eutectiques ternaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni [5].

Lorsque les temps de brasage sont élevés ou que des traitements thermiques de diffusion post-brasage sont réalisés, le bore diffuse plus profondément dans le métal de base et la quantité de bore à l'interface diminue. Simultanément, les borures prennent une forme arrondie et coalescent, augmentant ainsi les propriétés mécaniques résultantes, notamment la ductilité. Les joints sont alors à peine visibles [29] [30].

Dans le cas des siliciures, si la concentration en silicium est inférieure à 5 %m, la précipitation de ces phases fragiles peut être évitée. Dans le cas du silicium, le procédé de brasage est plutôt contrôlé par les réactions de dissolution et non pas par la diffusion à l'état solide qui est beaucoup plus lente pour cet élément chimique [31].

Différentes morphologies de joint peuvent être obtenues et sont présentées sur la Figure I-5.

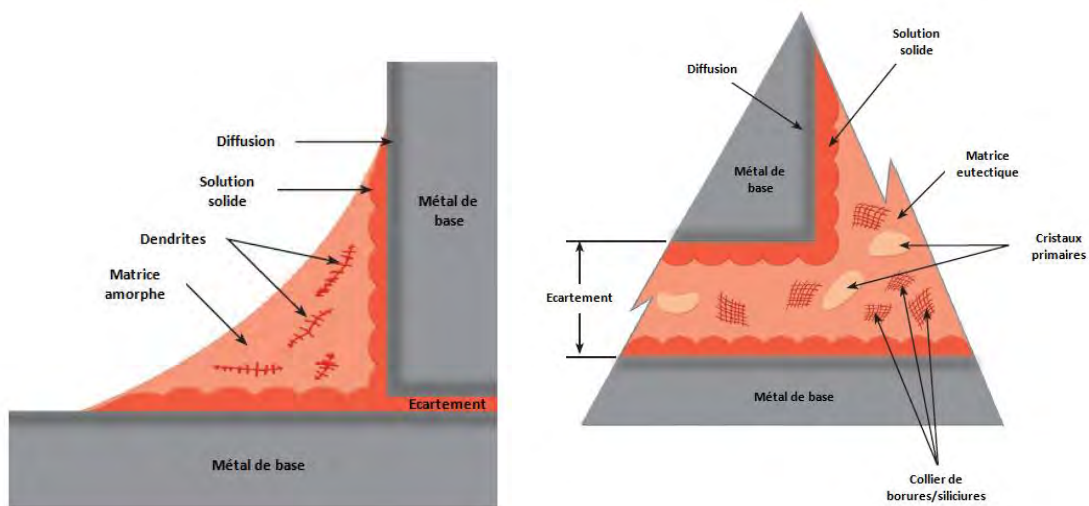


Figure I-5 : Différents types de morphologies de joints brasés [6]

Le point commun entre ces deux joints est la solution solide qui croît à partir du métal de base, là où la solidification débute. En parallèle, une zone de diffusion de la brasure dans le métal de base se trouve à proximité de cette solution solide. La matrice eutectique est observée au cœur du joint. Dans un cas, à gauche, des dendrites primaires croissent au cœur du joint. Dans l'autre exemple, à droite, la croissance de cristaux primaires et de colliers d'intermétalliques est visible. Ces intermétalliques sont typiquement des borures ou des siliciures.

La qualité du joint brasé dépend d'une multitude de paramètres et résulte la plupart du temps d'un compromis. Les paramètres pouvant être considérés du premier ordre sont les suivants :

- la température de brasage,
- le temps passé à la température de brasage,
- les vitesses de refroidissement,
- l'épaisseur initiale de la brasure,
- l'état de surface des pièces à assembler,
- la charge appliquée pendant le brasage,
- l'atmosphère de brasage,
- les traitements thermiques de diffusion post-brasage [14].

La composition initiale de la brasure et du métal de base ainsi que les propriétés souhaitées pilotent également le choix des conditions de brasage. De nombreuses études ont été menées sur les effets de ces différents paramètres sur les propriétés globales des joints brasés et certains résultats sont détaillés par la suite.

### 1.1. La température de brasage

La **température de brasage** joue sur de nombreuses propriétés du métal d'apport et notamment sur son étalement sur le métal de base. Les nuances de brasure sont cependant plus ou moins sensibles à ce paramètre. Amato et al. [3] ont mis en évidence trois comportements différents pour trois brasures base nickel associées à l'Inconel 718. La BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si) présente un étalement constant sur l'intervalle de brasage, Figure I-6. Au contraire, l'étalement de la BNi-7 (Ni-13Cr-10P) et de la BNi-8 (Ni-23Mn-7Si-5Cu) dépendent de la température de brasage. Pour la BNi-7 (Ni-13Cr-10P), Figure I-7, l'étalement augmente avec la température jusqu'à atteindre un palier et diminuer à nouveau. L'agression du métal de base par la brasure est donc prépondérante par rapport à la mouillabilité et l'étalement. Pour la BNi-8 (Ni-23Mn-7Si-5Cu), Figure I-8, l'étalement augmente continuellement avec la température de 1050 °C à 1120 °C. Il est à noter que la température doit être suffisamment élevée. En effet, pour la BNi-8 (Ni-23Mn-7Si-5Cu), un temps de maintien de 3 heures à 1030 °C n'a pas permis de faire fondre la brasure et donc de mesurer un quelconque étalement.

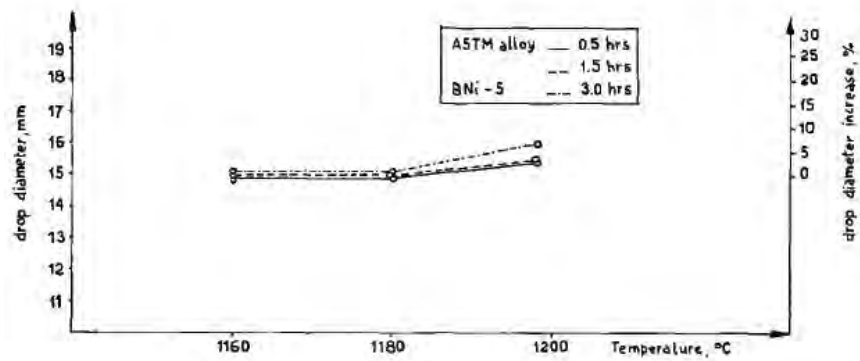


Figure I-6 : Mesures d'étalement pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/Inconel 718 [3]

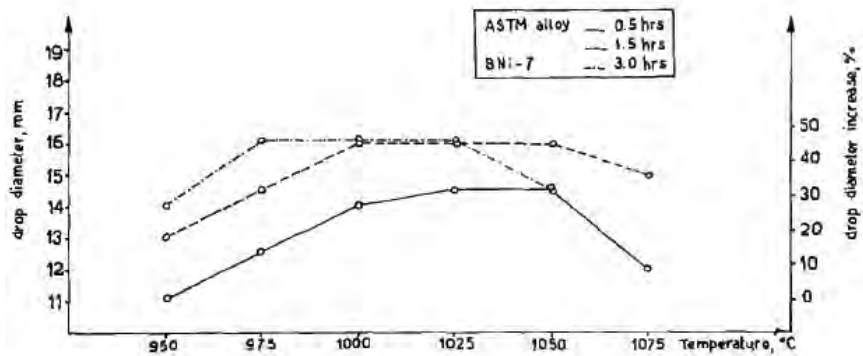


Figure I-7 : Mesures d'étalement pour le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/Inconel 718 [3]

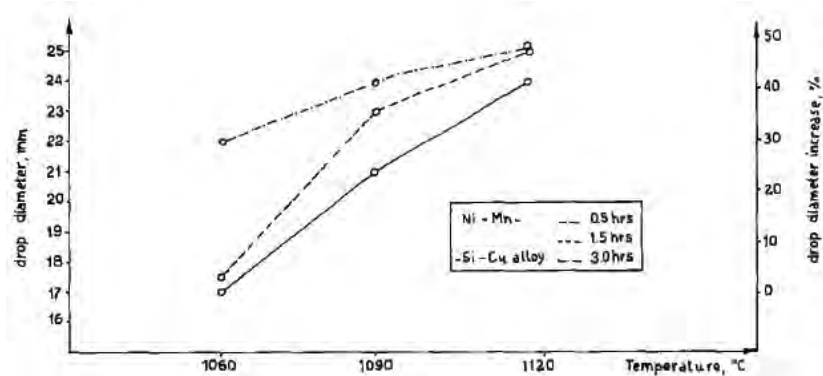


Figure I-8 : Mesures d'étalement pour le système BNi-8 (Ni-23Mn-7Si-5Cu)/Inconel 718 [3]

La notion d'étalement est directement corrélée à la dissolution de métal de base dans le métal d'apport et donc à la réactivité de la brasure vis-à-vis du support. Zhang et Shi [4] ont notamment montré qu'une température de brasage plus élevée entraîne une dissolution accrue du métal de base. En effet, l'agressivité de la brasure est plus importante. A titre d'exemple, pour un brasage de 50 minutes entre la BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B) et un acier inoxydable Fe-Cr-Ni, la dissolution du métal de base est de 9,9  $\mu\text{m}$  à 1050 °C contre 28,9  $\mu\text{m}$  à 1120 °C, pour une épaisseur de joint initiale de 40  $\mu\text{m}$ . Une augmentation de 70 °C de la température de brasage multiplie donc par trois la quantité de métal de base dissoute [4]. La température de brasage est donc un paramètre du premier ordre pour la dissolution du métal de base. En outre, pour le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316, une température de brasage plus élevée améliore la qualité du joint brasé en augmentant la Maximum Brazing Clearance (MBC), c'est-à-dire la zone dépourvue de phases intermétalliques fragiles. Les résultats obtenus par Lugscheider et Partz [14] sont présentés sur la Figure I-9.

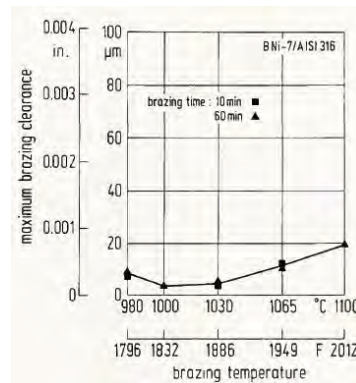


Figure I-9 : Dépendance de la MBC en fonction de la température de brasage pour le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 [14]

Venkateswaran et al. [32] ont également montré qu'une augmentation de la température permet d'améliorer à la fois l'étalement et la mouillabilité, Figure I-10.

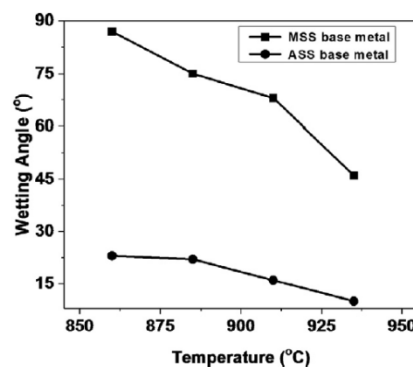


Figure I-10 : Variation de la mouillabilité et de l'étalement en fonction de la température pour une brasure Cu-37,5Ag-8Mn-Zn déposée sur un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable austénitique [32]

Une diminution de l'angle de mouillage et donc une amélioration de la mouillabilité avec l'augmentation de la température est observée que ce soit dans le cas de l'acier inoxydable martensitique ou austénitique. Ce phénomène s'explique par la diminution de la tension de surface de la brasure liquide [33]. Winiowski et al. [34] ont reporté le même type de comportement avec une augmentation de l'étalement avec des températures croissantes pour des brasures de la série BAg (Ag-Cu, Ag-Cu-Sn, Ag-Cu-Sn-Ni) associées à des aciers inoxydables (X6CrNiTi8 et X6Cr17).

L'évolution des propriétés mécaniques et notamment de la tenue au cisaillement avec l'augmentation de la température a été étudiée par plusieurs auteurs. Venkateswaran et al. [32] ont montré qu'un métal de base revêtu de nickel présente de meilleures propriétés mécaniques. De plus, ils ont montré que la résistance au cisaillement augmente avec la température de brasage jusqu'à une température critique à partir de laquelle la tenue mécanique chute. Dans cette étude, la tenue maximale de 213 MPa a été obtenue après un brasage à 910 °C pendant 15 minutes, Figure I-11.

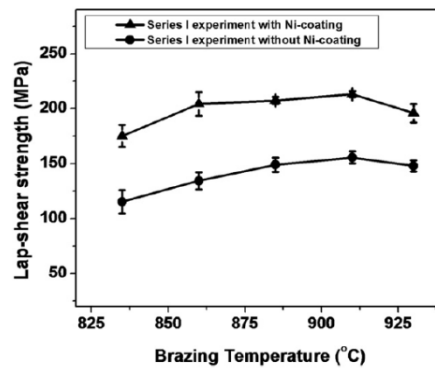


Figure I-11 : Effet de la température de brasage sur la tenue au cisaillement d'un joint composé d'un acier inoxydable martensitique et d'un acier inoxydable austénitique revêtu ou non de nickel avec un métal d'apport de type Cu-37,5Ag-8Mn-5Zn [32]

Une des raisons pouvant expliquer une tenue mécanique plus faible lors d'un brasage à plus basse température est la présence de trous et de pores au cœur du joint, ce qui traduit un écoulement non satisfaisant de la brasure. Lorsque la température dépasse ensuite la température critique, le métal d'apport pénètre sévèrement le métal de base aux joints de grains, ce qui peut expliquer la diminution de la tenue mécanique [32]. Cette même tendance a été retrouvée dans d'autres études pour des métaux de base et d'apport différents avec une augmentation des propriétés mécaniques avec la température jusqu'à atteindre une température critique où elles diminuent à nouveau. A titre d'exemple, Winiowski [35] a étudié le système AISI 321/Ag-65Cu-Sn-Ni/Ti et Zheng et al. [36] ont examiné le brasage entre un acier inoxydable martensitique (1Cr17Ni2) et un alliage Al-Bronze (QA17) avec un métal d'apport Cu-Mn-Ni-Ag. Enfin, Jiang et al. [37] ont testé la tenue en traction de structures minces en AISI 304 brasées avec la BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B). Cette dernière atteint un maximum de 82,1 MPa après un brasage à 1100 °C pendant 25 minutes.

Hartmann et Nuetzel [38] ont, quant à eux, étudié l'évolution de la résistance à la traction et de la tenue en corrosion en fonction de la température pour différents systèmes brasure/métal de base. La VZ 2120 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe) et l'Alloy #1 (Ni-9Cr-7Si-2B-1,5Mo) font partie du système d'alliage Ni-Cr-Si-B-X et la BNi-7 (Ni-14Cr-10P), la FP 613 (Ni-29Cr-6P-4Si) et la VZ 2170 (Ni-21Cr-8P) appartiennent au système Ni-Cr-P-X. Le métal de base est l'acier inoxydable AISI 316L. Pour ce qui concerne les effets de la température de brasage, les résultats sont présentés sur la Figure I-12.

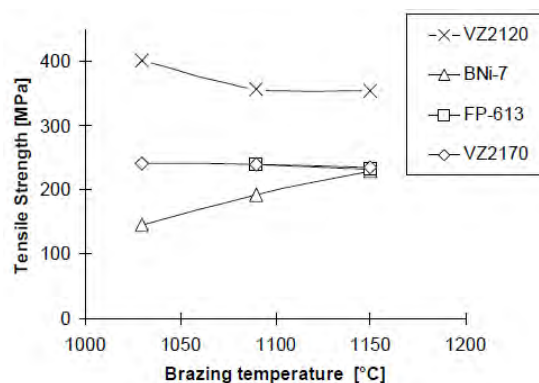


Figure I-12 : Effets de la température de brasage pour différents systèmes Ni-Cr-Si-B-X/AISI 316L et Ni-Cr-P-X/AISI 316L avec une largeur de joint de 50 µm et un temps de brasage de 30 min [38]

La tenue mécanique des joints assemblés avec la BNi-7 (Ni-14Cr-10P) augmente avec des températures de brasage croissantes. Pour des températures de brasage plus élevées, la dissolution du métal de base est plus importante. De ce fait, la composition chimique du joint s'enrichit en fer, ce qui peut expliquer l'amélioration de la tenue mécanique. Cependant, la tenue mécanique des joints contenant du phosphore reste inférieure à ceux contenant du bore.

Les effets de la température de brasage sur la tenue à la corrosion et notamment le pourcentage de perte de masse sont donnés sur la Figure I-13 pour les mêmes systèmes brasure/métal de base que précédemment. Le temps passé à la température de brasage est de 15 minutes. Les échantillons ont été immergés pendant 1000 heures dans un milieu corrosif composé d'ions sulfates, nitrates et chlorures [38].

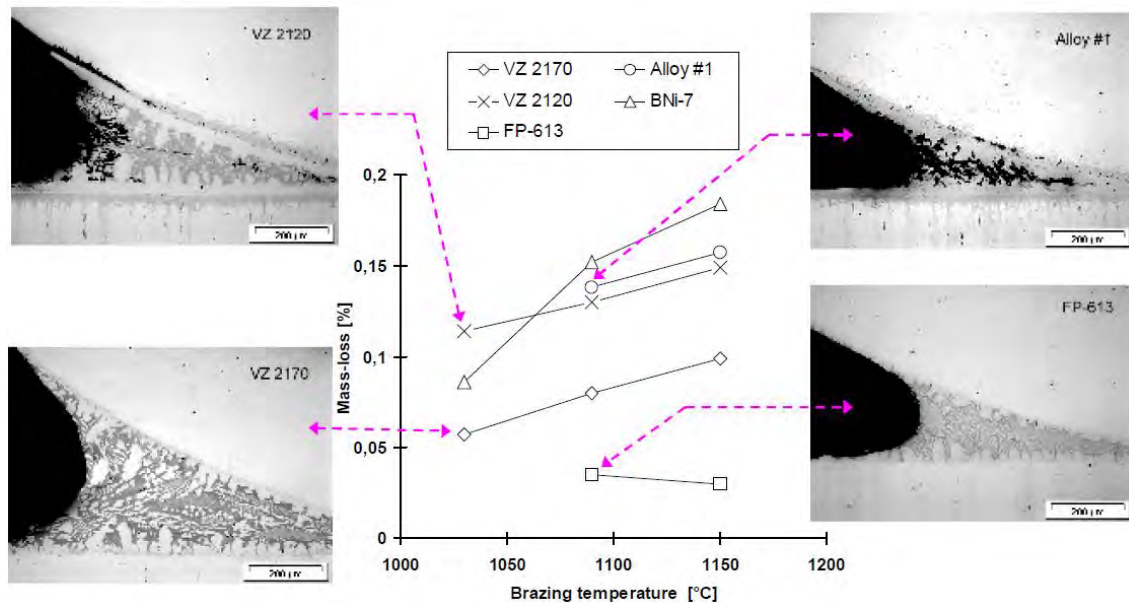


Figure I-13 : Effets de la température de brasage sur la perte de masse en milieu corrosif pour différents systèmes Ni-Cr-Si-B-X/AISI 316L et Ni-Cr-P-X/AISI 316L [38]

La tenue à la corrosion des joints contenant du bore (VZ 2120 : Ni-7Cr-4,5Si-4,5B-3Fe et Alloy #1 : Ni-9Cr-7Si-2B-1,5P) est inférieure à ceux contenant du phosphore (VZ 2170 : Ni-21Cr-8P, BNI-7 : Ni-14Cr-10P et FP-613 : Ni-29Cr-6P-4Si). Les observations métallographiques indiquent que l'attaque se produit principalement sur les composés  $\text{NiSi}_x$  qui sont pauvres en chrome. De plus, à l'interface entre le métal de base et la brasure, où la précipitation excessive de  $\text{Cr}_x\text{B}_y$  est observée, a lieu un appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains du métal de base entraînant ainsi un phénomène de corrosion intergranulaire. Les références riches en chrome et en phosphore, la VZ 2170 (Ni-21Cr-8P-0,5B) et FP-613 (Ni-29Cr-6P-4Si) ne montrent pas d'attaque significative de corrosion que ce soit dans le joint ou à l'interface du métal de base. La teneur en bore de la VZ 2170 (Ni-21Cr-8P-0,5B) est trop faible pour provoquer une ségrégation excessive de cet élément à l'interface du métal de base. En revanche, la BNI-7 (Ni-14Cr-10P) présente une diminution importante de la tenue à la corrosion avec la température de brasage. Comme précisé précédemment, la composition chimique du joint s'enrichit en fer à cause de la dissolution excessive du métal de base, ce qui diminue la teneur globale en chrome et donc la tenue à la corrosion [38].

### 1.2. Le temps passé à la température de brasage

L'étude de Zhang et Shi [4] montre en revanche que le **temps passé à la température de brasage** n'est pas un paramètre du premier ordre dans la dissolution du métal de base comparativement à la température de brasage. En effet, pour un brasage à 1050 °C, la dissolution du métal de base passe de 9,9  $\mu\text{m}$  à 11,1  $\mu\text{m}$ , respectivement pour des durées de 50 minutes et de 90 minutes. Il en est de même pour un brasage à 1120 °C où la dissolution du métal de base passe de 26,8  $\mu\text{m}$  à 28,9  $\mu\text{m}$  pour les mêmes durées que celles citées précédemment. Cependant, l'augmentation de la durée de brasage améliore la taille de la MBC pour le système BNI-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316, où elle passe de 20  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  quelle que soit la température de brasage, Figure I-14.



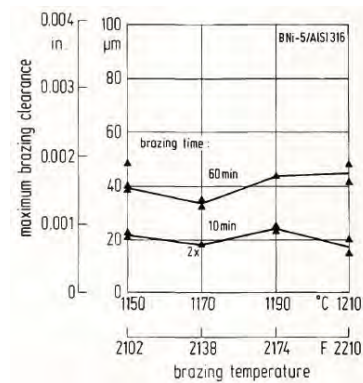


Figure I-14 : Dépendance de la MBC en fonction du temps passé à la température de brasage pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316 [14]

Une augmentation du temps de brasage permet donc d'améliorer la microstructure des joints brasés en diminuant la quantité de phases fragiles dans le cas de ce système [14].

Yuan et al. [39] ont montré qu'un temps de maintien de 300 secondes à 1060 °C est suffisant pour éliminer la zone liquide au centre du joint et avoir une solidification isotherme complète pour un brasage entre un acier inoxydable duplex et un métal d'apport Ni-4,5Si-3,2B, Figure I-15.

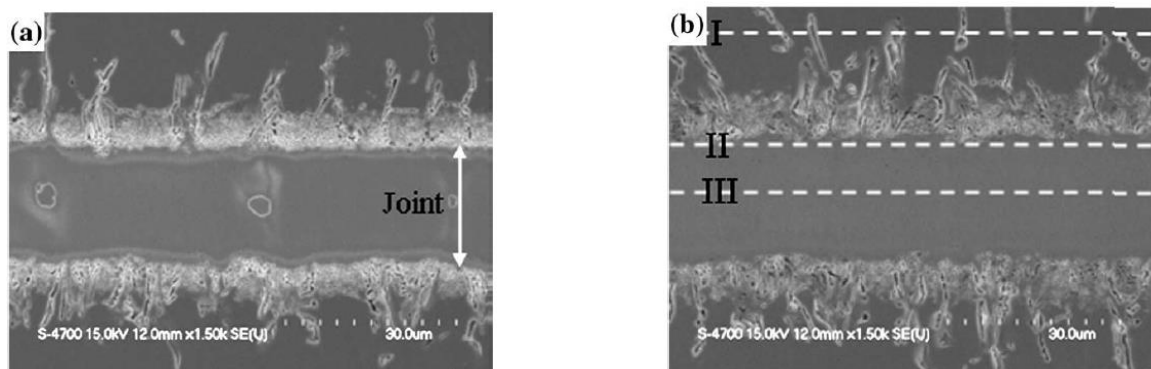


Figure I-15 : Clichés MEB pour des joints brasés avec un acier inoxydable duplex et un métal d'apport Ni-4,5Si-3,2B à 1060 °C pendant 120 s (a) et 300 s (b) [39]

De plus, ces auteurs ont mis en évidence une relation linéaire entre l'épaisseur de la zone solidifiée de manière anisotherme et la racine carrée du temps de maintien à 1060 °C, Figure I-16 [39].

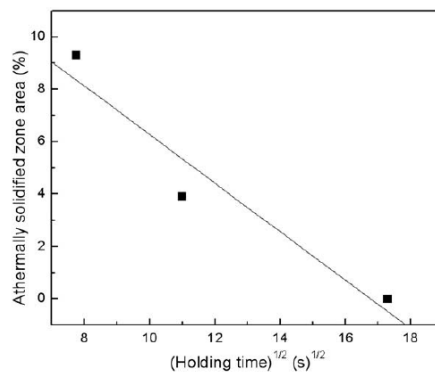


Figure I-16 : Epaisseur de la zone solidifiée de manière anisotherme en fonction de la racine carrée du temps de maintien à 1060 °C [39]

La solidification isotherme dépend généralement de la diffusion des fondants présents dans le métal d'apport. En outre, ces auteurs ont montré que pour un brasage à 1090 °C, un temps de maintien de 120

secondes permet d'avoir une solidification isotherme complète. Enfin, la quantité de phases solidifiées de manière anisotherme est moins importante à 1090 °C qu'à 1060 °C pour un temps de brasage équivalent de 60 secondes. La température de brasage a donc une forte influence sur la cinétique de diffusion régissant la solidification isotherme [39].

Yuan et al. ont également étudié le brasage entre un acier inoxydable duplex et un métal d'apport Ni-15,2Cr-4B. La solidification isotherme complète a été obtenue pour des temps plus longs pour une température de brasage fixée à 1090 °C comme en témoigne les micrographies sur la Figure I-17 [18].

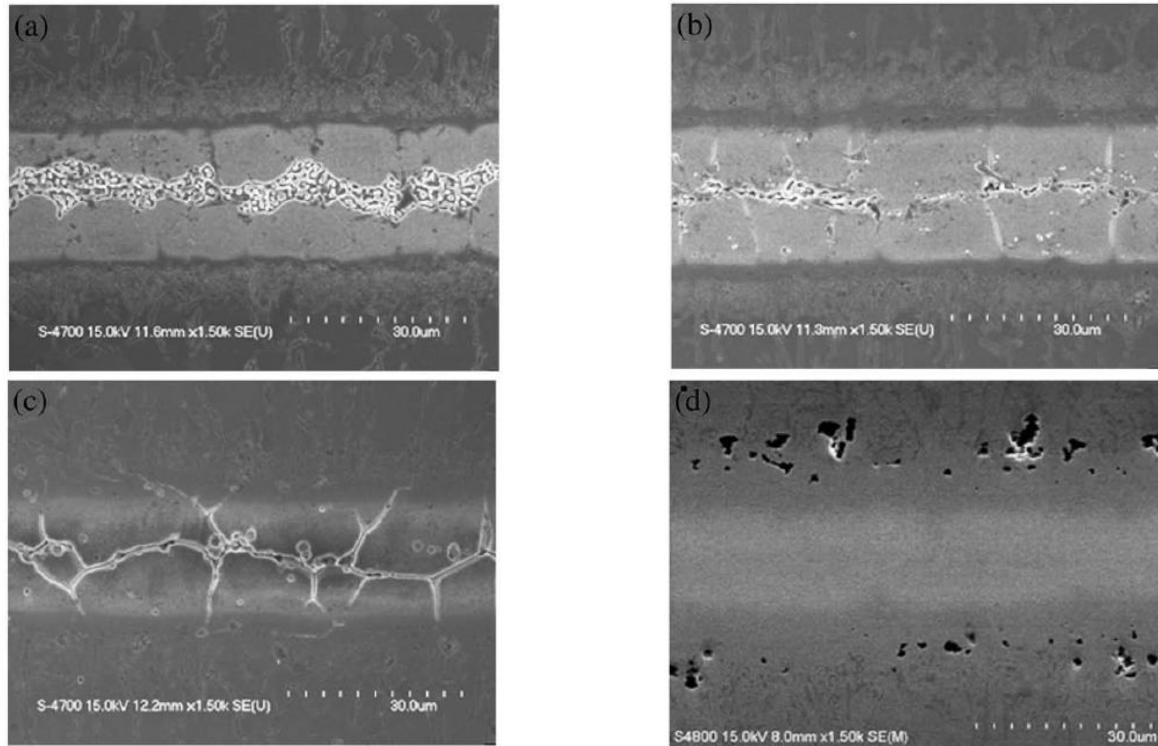


Figure I-17 : Clichés MEB pour des joints brasés avec un acier inoxydable duplex et un métal d'apport Ni-15,2Cr-4B à 1090 °C pendant 120 s (a), 300 s (b), 900 s (c) et 3600 s (d) [18]

En effet, le joint (d) sur la Figure I-17 est vierge de phases eutectiques sur la ligne centrale pour un temps de maintien de 3600 secondes. L'élimination de ces phases eutectiques est déterminante pour la tenue mécanique mais aussi pour la tenue à la corrosion et à l'oxydation. Cependant, des temps de brasage prolongés accentuent la précipitation de nitrures de bore dans le métal de base adjacent à l'interface [18].

Le temps de brasage a une forte influence sur la précipitation inter cristalline. A titre d'exemple, pour l'Alliage 625, la profondeur affectée passe d'environ 250 µm à plus de 400 µm pour un brasage à 1170 °C pour des temps de brasage respectifs de 10 minutes et de 60 minutes. La précipitation de borures peut altérer la résistance mécanique de la liaison. Pour l'Alliage 625, la résistance maximale ( $R_m$ ) passe de 800 MPa pour le métal de base seul à des valeurs entre 400 MPa et 600 MPa pour des joints brasés. En revanche, pour l'AISI 316, la résistance maximale ( $R_m$ ) obtenue pour les liaisons brasées est du même ordre de grandeur que le métal de base seul [40].

Lugscheider et al. [7] se sont intéressés à l'influence du temps de brasage sur la tenue mécanique du joint pour des essais de cisaillement simple. Le brasage, pour les systèmes BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 321 et BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316 Ti, a été réalisé à 1195 °C pendant 2 minutes et 10 minutes. Un temps de brasage de 2 minutes n'est clairement pas suffisant pour obtenir des propriétés mécaniques convenables. Il n'a pas permis d'éliminer par diffusion les phases fragiles de type siliciures présentes dans le joint et qui possèdent une très faible résistance mécanique. Une fissure qui s'initie peut alors se propager tout le long de la zone fragile sans être stoppée par la solution solide ductile. Pour des temps de brasage de 10 minutes, la tenue mécanique est nettement améliorée [7].



Pour ce qui concerne l'effet du temps de brasage sur la tenue au cisaillement, Figure I-18, Venkateswaran et al. [32] ont montré que celle-ci augmente marginalement jusqu'à des temps d'expositions de 15 minutes à 910 °C et diminue fortement pour des temps de 25 minutes. Une dissolution excessive du revêtement en nickel des métaux de base dans le métal d'apport peut expliquer ce comportement.

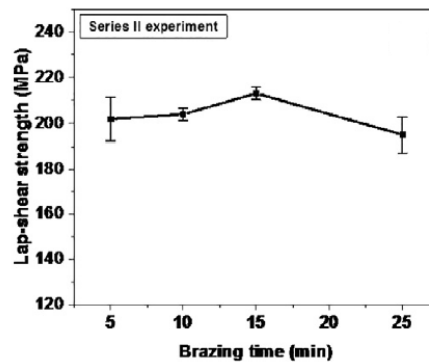


Figure I-18 : Effet du temps de brasage à 910 °C sur la tenue au cisaillement d'un joint composé d'un acier inoxydable martensitique et d'un acier inoxydable austénitique revêtus de nickel avec un métal d'apport Cu-37,5Ag-8Mn-5Zn [32]

La MBC du système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316 montre à la fois une dépendance à la **température de brasage** et au **temps de brasage** comme indiqué sur la Figure I-19 [14].

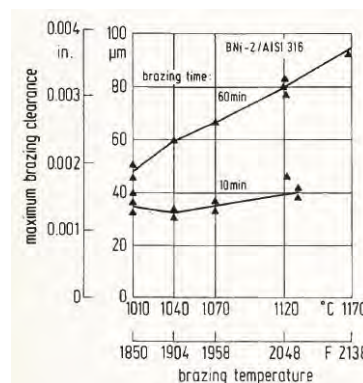


Figure I-19 : Dépendance de la MBC en fonction de la température et de la durée de brasage pour le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316 [14]

En effet, la MBC est augmentée pour des températures de brasage plus élevées et pour des temps de maintien plus importants à la température de brasage [14].

En parallèle, Lugscheider et al. [40] ont regardé la largeur de la solution solide obtenue dans le joint en fonction de la température et du temps de brasage pour le système BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/AISI 316, BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/Inconel 625 et BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316, Figure I-20.

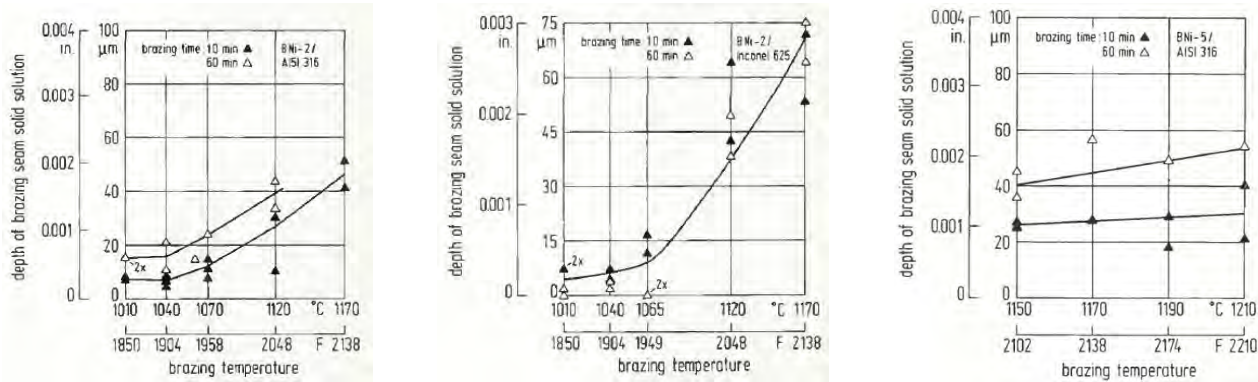


Figure I-20 : Evolution de la largeur de la solution solide obtenue en fonction de la température et du temps de brasage [40]

Dans le cas des joints brasés avec la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe), que ce soit avec l'AISI 316 ou l'Inconel 625, la largeur de la zone correspondant à la solution solide augmente avec la température et passe de 10  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$  dans le premier cas et de 10  $\mu\text{m}$  à 75  $\mu\text{m}$  dans le deuxième cas pour des températures allant jusqu'à 1170 °C. L'effet du temps est négligeable par rapport à celui de la température. L'augmentation de la température favorise les phénomènes de diffusion, ce qui peut expliquer l'augmentation de la largeur de la solution solide. Pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316, la largeur maximale de la solution solide est de 30  $\mu\text{m}$  pour un brasage de 10 minutes et de 50  $\mu\text{m}$  pour un brasage de 60 minutes. La présence de siliciures est à noter, notamment pour la BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si). De plus, l'élévation de température entraîne un accroissement de la taille de grains et la précipitation de borures pour les brasures contenant du bore [40].

Ces mêmes auteurs, Lugscheider et al. [40], ont étudié la profondeur affectée par la précipitation inter et trans-cristalline de borures en fonction de la température et du temps de brasage, Figure I-21.

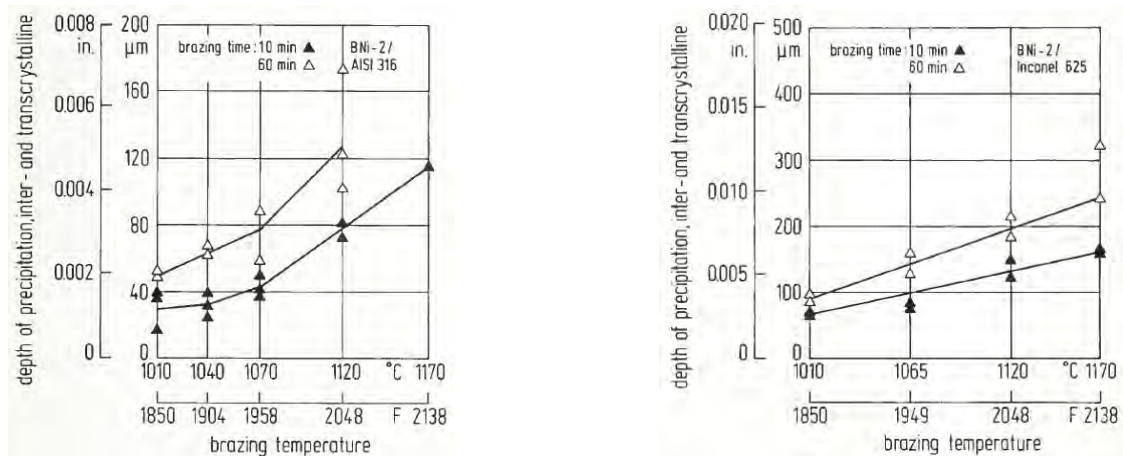


Figure I-21 : Profondeur de précipitation inter et trans-cristalline de borures en fonction de la température et du temps de brasage pour les systèmes BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/AISI 316 et BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/Inconel 625 [40]

La profondeur de pénétration augmente linéairement avec l'augmentation de la température à cause des propriétés de diffusion du bore. Des effets similaires ont été observés pour la précipitation intercristalline avec, comme précédemment, des profondeurs plus importantes dans le cas de l'Inconel 625 comparativement à l'AISI 316, Figure I-22 [40].

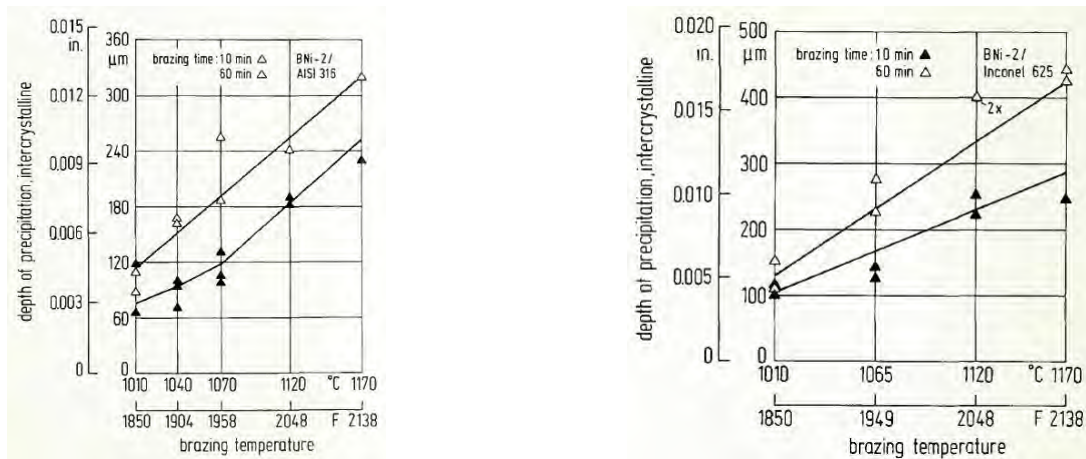


Figure I-22 : Profondeur de pénétration intercrystalline de borures en fonction de la température et du temps de brasage pour les systèmes BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/AISI 316 et BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/Inconel 625 [40]

Une étude de Lugscheider et Krappitz [41] a montré un comportement similaire avec la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe) et l'Inconel 625, Figure I-23.

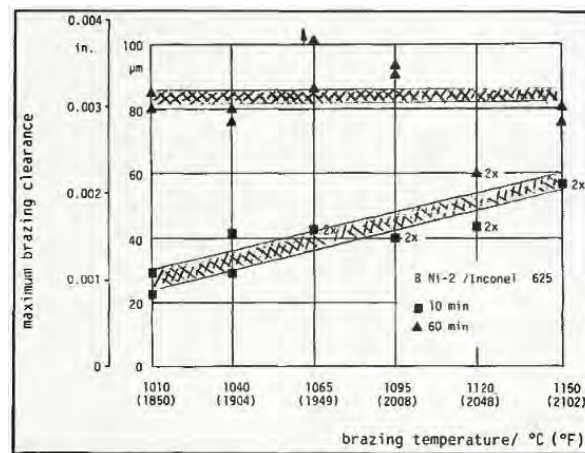


Figure I-23 : Evolution de la MBC en fonction de la température et du temps de brasage pour le système BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe)/Inconel 625 [41]

Pour des durées de palier de 10 minutes, la MBC croît continument avec l'augmentation de la température. En revanche, pour des paliers de 60 minutes, l'augmentation de la température n'a aucun effet et le maximum de la MBC est déjà atteint à 1010 °C et vaut environ 80 μm [41].

Grushko et Weiss [42] ont étudié la profondeur de pénétration de la brasure liquide au sein du métal de base en fonction de la température et du temps de brasage pour le système BNi-5 (Ni-20Cr-10Si)/Inconel 718. Pour les cycles A, B et D, Figure I-24, les profondeurs de pénétration sont respectivement de 30 μm, 60 μm et 440 μm.

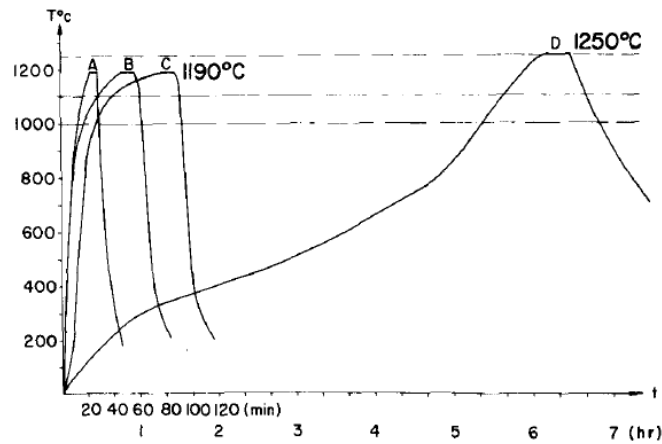


Figure I-24 : Différents cycles de brasage appliqués au système BNi-5 (Ni-20Cr-10Si)/Inconel 718 [42]

L'effet de la température et du temps de brasage sur les profondeurs de pénétration de la brasure au sein du métal de base est clairement mis en évidence par cette étude.

Wu et al. [13] ont étudié le brasage en utilisant le chauffage par induction entre un Inconel 718 et un Inconel X-750 avec un feuillard de brasure de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3-Fe). Ce type de chauffage présente de nombreux avantages et notamment une excellente sensibilité thermique. Cette méthode est également rapide, simple et économique. Le chauffage par induction fournit un chauffage localisé, avec des vitesses de chauffage très rapides pouvant atteindre 1000 K/s et un contrôle précis pour assurer la répétabilité des résultats. Cependant, pour pouvoir utiliser cette méthode, il est primordial que les matériaux soient des conducteurs électriques. Ces auteurs ont suivi l'évolution de la quantité de phases eutectiques fragiles au centre du joint en fonction de la température de 1100 °C à 1200 °C mais aussi des temps de brasage entre 0 seconde et 300 secondes, Figure I-25. Ils ont alors montré que la microstructure de la liaison est essentiellement composée d'une solution solide de nickel et de phases eutectiques. Le volume des phases eutectiques décroît avec l'augmentation du temps et de la température de brasage. En effet, à 1100 °C, que ce soit pour 0 seconde ou 300 secondes, a) et b) sur la Figure I-25, une large quantité de phases eutectiques fragiles se retrouve au centre du joint. A cette température, la diffusivité des fondants, le bore et le silicium, est faible. Ils n'ont pas le temps de diffuser totalement dans les métaux de base. Les distances de diffusion, pour avoir une solubilité complète des phases eutectiques formées à partir du silicium et du bore, sont trop grandes pour des traitements de brasage aussi courts à cette température. Pour une température de brasage un peu plus élevée, 1150 °C, une faible quantité de phases eutectiques est présente de manière discontinue au centre du joint pour un temps de maintien de 0 seconde et disparaît pour 300 secondes, c) et d) sur la Figure I-25. Dans ce dernier cas, la brasure liquide est presque totalement solidifiée pendant le cycle de brasage. De meilleures propriétés mécaniques découlent de ce type de microstructure. Enfin, pour une température de brasage de 1200 °C, le joint est entièrement composé d'une solution solide quel que soit le temps d'exposition, e) et f) sur la Figure I-25. Du point de vue des métaux de base, l'érosion de l'Inconel X-750 s'étend sur environ 200  $\mu\text{m}$  et la précipitation de carbures dans l'Inconel 718 sur 140  $\mu\text{m}$ .



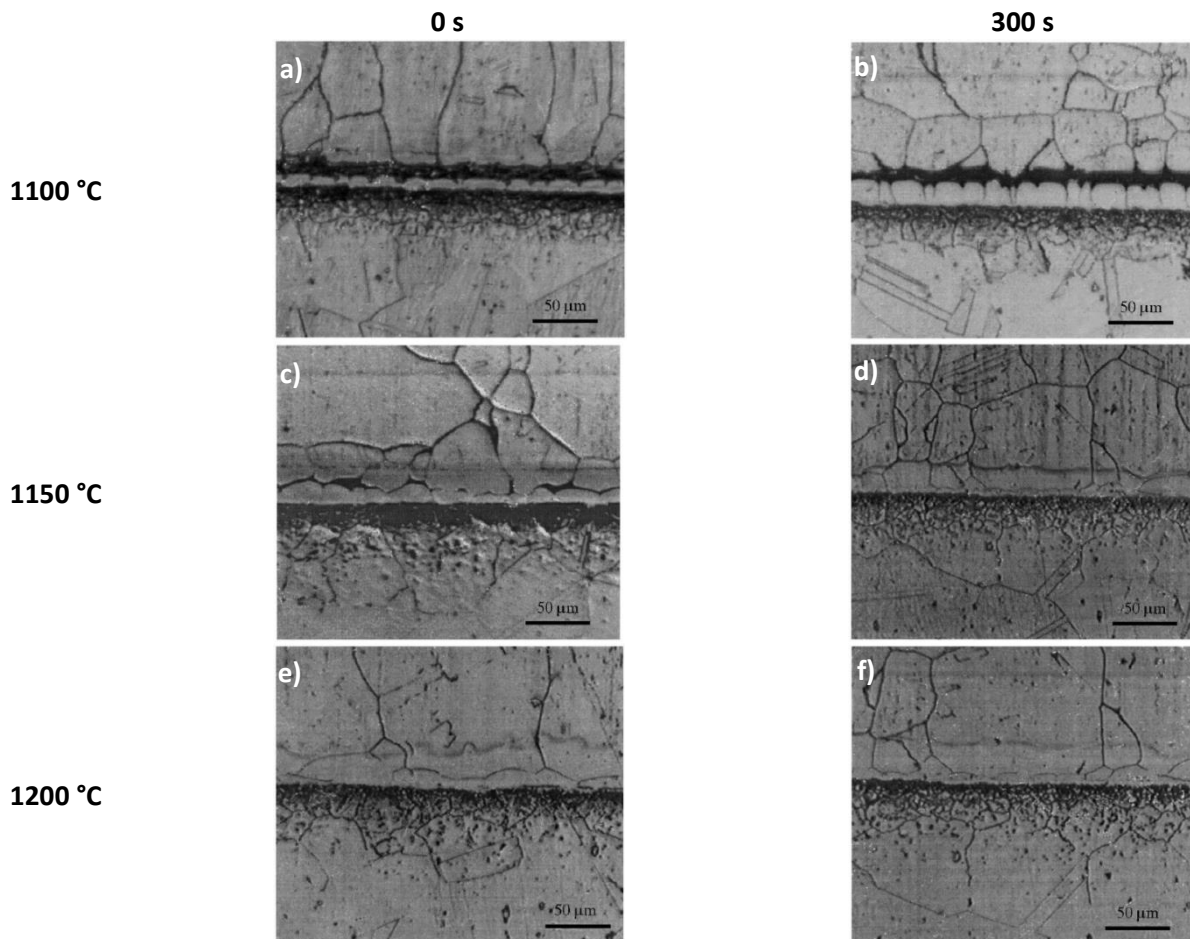


Figure I-25 : Microstructures pour le système Inconel 718/BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3-Fe)/Inconel-X750 pour des températures de brasage de 1100 °C, 1150 °C et 1200 °C et des temps de brasage de 0 s et de 300 s [13]

Afin de relier la microstructure aux propriétés mécaniques, les auteurs ont réalisé des essais de cisaillement. Les résultats sont présentés sur la Figure I-26.

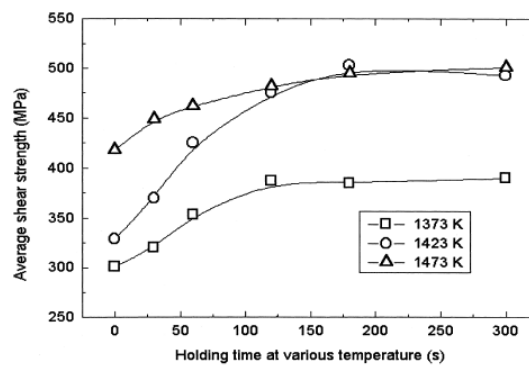


Figure I-26 : Résistance moyenne au cisaillement à la température ambiante en fonction du temps et de la température de brasage pour le système Inconel 718/BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3-Fe)/Inconel-X750 [13]

Ils ont montré que l'augmentation du temps et de la température de brasage permet d'améliorer la tenue mécanique. Ce résultat est associé à la diminution de la quantité d'intermétalliques (borures et siliciures) le long de la zone centrale du joint. En effet, la dissolution des métaux de base est plus importante, ce qui dilue la concentration en bore, en silicium et en chrome dans le joint. Bien que l'augmentation de la température de brasage améliore la diffusion des fondants en dehors du centre du joint, elle peut entraîner un grossissement de la taille de grains ainsi que la ségrégation de précipités le long des joints de grains du métal de base. A partir de 180 secondes et pour les deux températures les plus élevées (1150 °C et 1200 °C), la

résistance mécanique atteint un maximum et des temps de brasage plus longs ne sont pas nécessaires. L'observation des faciès de rupture indique que pour les échantillons brasés à 1100 °C, la rupture a lieu le long des précipités. Le chemin de rupture est ensuite aléatoire pour les échantillons brasés à 1150 °C. Enfin, pour les joints brasés à 1200 °C, la rupture intervient dans le métal de base à proximité du joint. Les faciès de rupture sont fragiles pour la température la plus basse, a) sur la Figure I-27, et deviennent ductiles pour les deux autres températures, b) et c) sur la Figure I-27 [13].

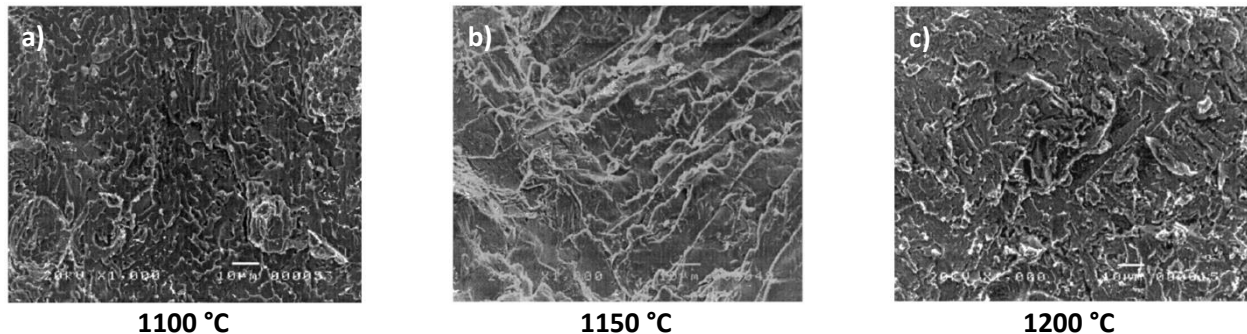


Figure I-27 : Faciès de rupture après les essais de cisaillement à température ambiante pour le système Inconel 718/BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3-Fe)/Inconel X-750 après un cycle de brasage à 1100 °C, à 1150 °C et à 1200 °C pendant 300 s [13]

Miglietti [43] a étudié l'évolution de la résistance à la traction à température ambiante en fonction de la température et du temps de brasage pour le système Microbraz 150 (Ni-15Cr-3,5B)/MAR-M 247, Figure I-28. L'épaisseur de joint est fixée à 100 µm.

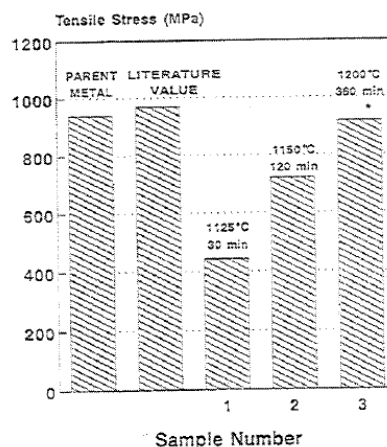


Figure I-28 : Evolution de la résistance à la traction à température ambiante en fonction de la température et du temps de brasage pour le système Microbraz 150 (Ni-15Cr-3,5B)/MAR-M 247 [43]

La tenue mécanique a été testée en traction à température ambiante à la suite de différentes conditions en température et temps de brasage. Après un brasage de 30 minutes à 1125 °C, une rupture précoce avec une résistance maximale ( $R_m$ ) de 443 MPa a été obtenue. La ligne continue de borures au centre du joint, offrant un chemin privilégié à l'initiation et/ou la propagation de fissures, explique cet échec. Après un brasage de 120 minutes à 1150 °C, la résistance maximale ( $R_m$ ) atteint 720 MPa. La microstructure associée est composée de grains équiaxes au centre du joint et la ligne centrale de précipités a été dissoute. Enfin, après un brasage de 360 minutes à 1200 °C, la rupture se produit dans le métal de base avec une résistance maximale de 918 MPa. Il est maintenant difficile de distinguer le joint du métal de base et la microstructure est homogène sur l'ensemble de la liaison. Cet auteur a également testé la résistance mécanique de joints après un brasage à 1200 °C pendant 30 heures, 3 jours et 5 jours. Dans tous les cas, la rupture s'est produite dans le métal de base à des niveaux équivalents au joint après un brasage à 1200 °C pendant 360 minutes. Ceci prouve que des temps prolongés à cette température ne sont pas nécessaires et la microstructure est homogène dès 360 minutes [43].

Myazawa et al. [44] ont étudié la microstructure et le comportement mécanique pour les systèmes MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 430 et MBF-20/AISI 436 pour des températures de brasage comprises entre 1050 °C et 1150 °C et un temps de brasage d'une dizaine de minutes environ. Ils ont montré que, dans tous les cas, la résistance au cisaillement est identique et vaut environ 200 MPa. L'étude métallurgique a indiqué l'existence d'un chapelet de précipités de borures de chrome fragiles ségrégés au centre du joint, au cœur de la solution solide Ni-Si qui compose la matrice. Un vaste réseau de borures allongés a également été observé dans les zones adjacentes à la brasure. En plus des borures de chrome, des carbures de chrome sont également présents. La rupture s'est donc produite au centre des joints contenant une quantité résiduelle de phases eutectiques. Des temps de maintien de 10 minutes à la température de brasage sont trop courts pour éliminer ces phases fragiles.

Miyazawa et Ariga [21] ont, quant à eux, suivi l'évolution de la tenue au cisaillement après différentes conditions de température et de temps de brasage pour des joints composés d'un alliage base nickel, l'Alliage 600 et d'un alliage base fer, le SM41B. Quatre métaux d'apport base nickel ont été utilisés sous forme de feuillets de brasure : la BNi-1 (Ni-13Cr-4,5Si-4,2Fe-2,8B), la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe), la BNi-3 (Ni-4,5Si-3,2B) et la Ni-Si-B (Ni-7,3Si-3,2B), Figure I-29.

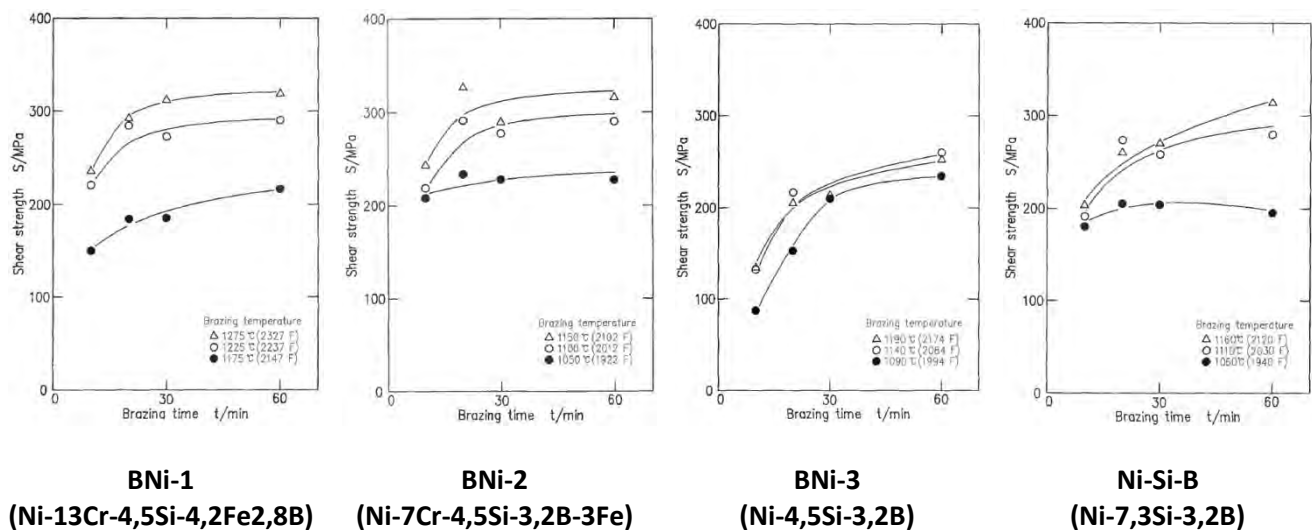


Figure I-29 : Evolution de la tenue au cisaillement à température ambiante pour les systèmes Alliage 600/SM41B avec la BNi-1 (Ni-13Cr-4,5Si-4,2Fe-2,8B), la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe), la BNi-3 (Ni-4,5Si-3,2B)/SM41B et la Ni-Si-B (Ni-7,3Si-3,2B) en fonction de la température et du temps de brasage [21]

Lorsque la température de brasage est trop faible, 1175 °C pour la BNi-1 (Ni-13Cr-4,5Si-4,2Fe-2,8B), 1050 °C pour la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe) et 1060 °C pour la Ni-Si-B (Ni-7,3Si-3,2B), l'augmentation du temps de brasage n'a aucun effet sur l'amélioration de la tenue au cisaillement. En revanche, pour des températures supérieures, des temps de brasage plus longs améliorent la résistance mécanique pour tous les exemples étudiés. L'observation des microstructures indique que l'augmentation des propriétés mécaniques est en lien avec la diminution de la quantité de phases eutectiques [21].

### 1.3. Les vitesses de refroidissement

Tung et al. [9] ont étudié le rôle des **vitesses de refroidissement** et de la **température de brasage** sur l'évolution de la microstructure pour le système BNi-4 (Ni-3,5Si-1,9B)/Ni 270. La solidification de ce système débute par la formation de la phase  $\gamma$ -Ni, sous forme d'une solution solide au contact du métal de base et sous forme de nodules dans le liquide. Des phases eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni, de morphologie normale, b) sur la Figure I-30, se forment ensuite principalement à partir de la solution solide de  $\gamma$ -Ni. Les nodules de  $\gamma$ -Ni au cœur du liquide continuent également à croître, rejetant le bore dans le liquide adjacent ; donnant ainsi naissance à des phases eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni mais de morphologie divorcée, c'est-à-dire non coopérative, a) sur la Figure I-30. La phase lisse correspond aux borures de nickel [9].

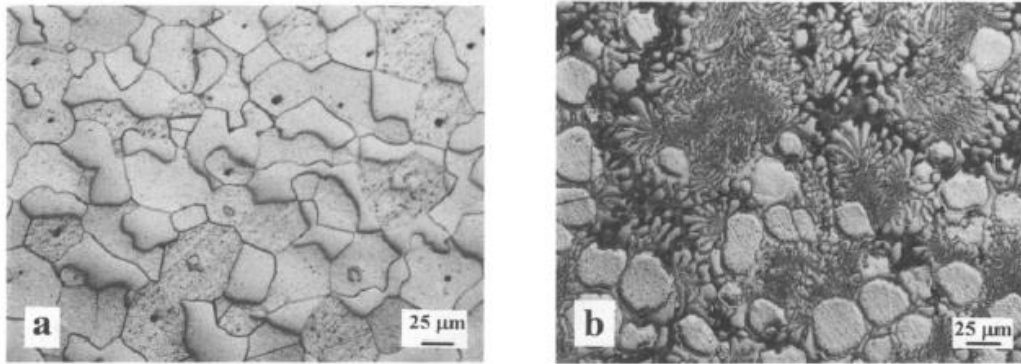


Figure I-30 : Eutectiques non coopératifs (a) et eutectiques coopératifs (b) produit par un refroidissement respectivement lent et rapide à partir de la température de brasage [9]

Une quantité importante de silicium se retrouve alors dans le liquide restant qui se solidifie en eutectiques ternaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni. Ces eutectiques ternaires sont de morphologie quasi-divorcée. En effet, les borures de nickel se forment au cœur de la matrice composée d'eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/siliciures de Ni de morphologie normale. Cependant, les auteurs ont montré qu'il était possible de contrôler la quantité d'eutectiques binaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni de morphologie normale et divorcée et la quantité d'eutectiques ternaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni de morphologie quasi-divorcée. En effet, à cause de la forte énergie d'interface entre le  $\gamma$ -Ni et les borures de nickel, il n'y a pas de germination spontanée d'un eutectique de morphologie normale. Plusieurs solutions sont alors possibles pour obtenir une force motrice suffisante et donc une germination coopérative, comme par exemple une température de brasage élevée et une vitesse de refroidissement rapide. De plus, la formation des eutectiques ternaires de  $\gamma$ -Ni/borures de Ni/siliciures de Ni est favorisée dans le cas d'une vitesse de refroidissement rapide et ce, d'autant plus que la température de brasage est faible. Les différentes conditions de température et de vitesse de refroidissement associées aux microstructures sont synthétisées sur la Figure I-31 [9].

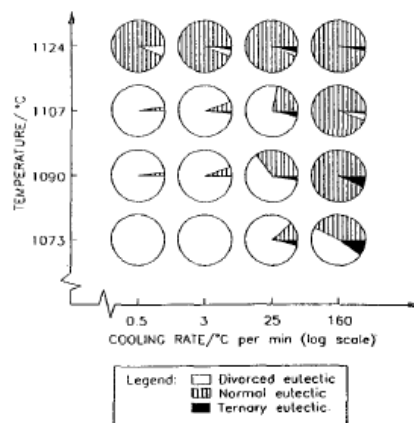


Figure I-31 : Carte des microstructures pour le système BNi-4 (Ni-3,5Si-1,9B)/Ni 270 [9]

L'exploitation de cette carte permet de définir la fenêtre de conditions thermiques de brasage permettant d'aboutir à une microstructure donnée [9]. Les conditions initiales de brasage influent notablement sur le résultat et ce, à quelques dix ou vingt degrés près. Ainsi, lorsque le brasage est utilisé pour assembler les éléments d'une structure de grande dimension, le choix des conditions d'assemblage semble assez difficile à effectuer dans la mesure où la maîtrise de la thermique du système à dix ou vingt degrés près reste délicate.

#### 1.4. L'épaisseur initiale de brasure

L'épaisseur initiale de la brasure constitue un paramètre du premier ordre pour la dissolution du métal de base. En effet, Zhang et Shi [4] ont montré que la dissolution du métal de base augmente de 9,9  $\mu\text{m}$  à 17,4  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur de joint initiale de 40  $\mu\text{m}$  ou de 70  $\mu\text{m}$ . Quelle que soit la température et le temps de brasage, la dissolution du métal de base est amplifiée avec une épaisseur de joint plus importante.



Cette même tendance a été obtenue par Ruiz-Vargas et al. [17] pour le système BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3B)/Ni, Figure I-32

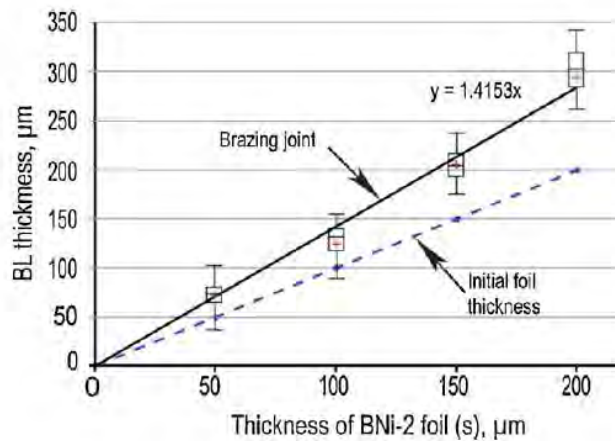


Figure I-32 : Evolution de l'épaisseur de la couche brasée en fonction de l'épaisseur initiale de brasure [17]

Ces résultats montrent que la quantité de métal de base dissoute au début de l'étape de solidification isotherme est proportionnelle à la quantité de métal d'apport utilisée. L'épaisseur de nickel pur dissous est estimée à 0,4 μm par micron de brasure [17].

L'amplitude de la dissolution du métal de base agit, bien évidemment, sur la composition chimique de la brasure et par là même sur la microstructure finale du joint comme montré dans la publication de Ojo et al. [45], Figure I-33, mais aussi sur les propriétés mécaniques pour le système Ni-15Cr-3,5B/Inconel 738. Pour une épaisseur initiale de brasure de 50 μm, le joint est presque entièrement composé d'une solution solide γ-Ni. Lorsque l'épaisseur initiale de brasure dépasse une certaine valeur critique (55 μm à 65 μm), une ligne centrale de phases eutectiques apparaît dans le joint et cette dernière devient plus large, plus dense et continue avec l'augmentation de l'épaisseur initiale du métal d'apport (70 μm à 100 μm).

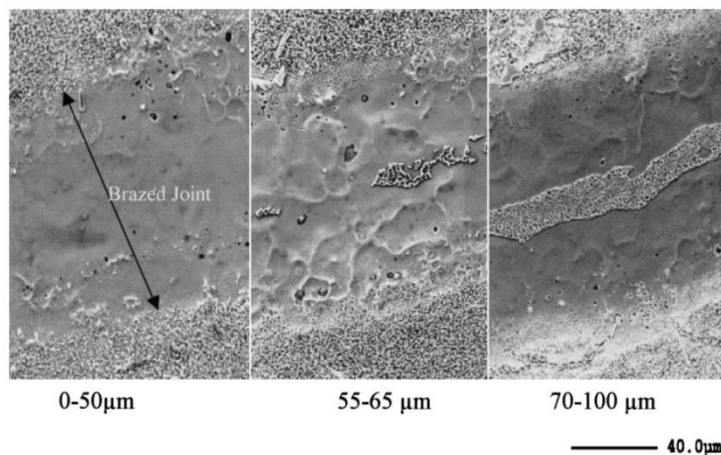


Figure I-33 : Influence de l'épaisseur initiale du métal d'apport pour le système Ni-15Cr-3,5B/Inconel 738 brasé à 1120 °C pendant 15 min suivi d'un traitement de diffusion post-brasage de 4 h à 1065 °C [45]

Corrélativement, la dureté de la zone brasée augmente de manière significative lorsque l'épaisseur du métal d'apport dépasse 60 μm, Figure I-34. Cet effet de seuil peut être attribué à la présence de la ligne continue de phases eutectiques au cœur du joint, Figure I-35, qui constitue un site préférentiel d'amorçage et de propagation de défauts [45].

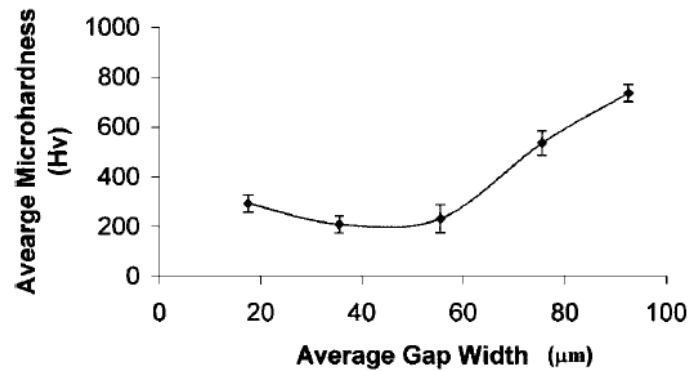


Figure I-34 : Evolution de la dureté du joint en fonction de l'épaisseur initiale de brasure pour le système Ni-15Cr-3,5B/Inconel 738 [45]

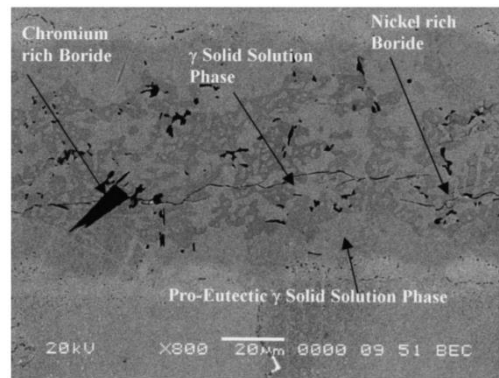


Figure I-35 : Propagation de fissures au cœur du joint au niveau de la ligne centrale de phases eutectiques, système Ni-15Cr-3,5B/Inconel 738 brasé à 1100 °C pendant 1 h pour une épaisseur initiale de brasure de 75 μm [45]

Ceci entraîne donc une détérioration de la tenue mécanique du joint comme montré sur la Figure I-36. Les joints Ni-15Cr-3,5B/Inconel 738 ont été brasés à 1120 °C pendant 15 minutes et ont subi un traitement de diffusion post-brasage de 4 heures à 1065 °C. Les essais de traction sont, quant à eux, réalisés à 980 °C [45].

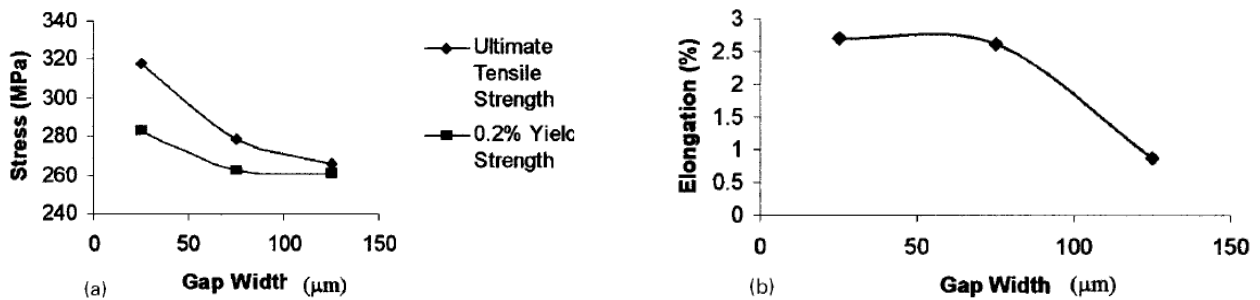


Figure I-36 : Evolution de la tenue mécanique à 980 °C en fonction de l'épaisseur initiale de métal d'apport pour le système Ni-15Cr3,5B/Inconel 738 [45]

La ligne centrale continue de phases eutectiques est à la fois préjudiciable pour la tenue en traction à haute température et la ductilité des joints brasés [45].

Les propriétés mécaniques sont très variables et dépendent donc de l'épaisseur du joint en relation directe avec la MBC. Cette dernière est intrinsèque à chaque métal d'apport, de l'ordre de 50 μm pour la BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si) et de 10 μm pour la BNi-7 (Ni-13Cr-10P) à titre d'exemple. Les joints composés de BNi-7 (Ni-13Cr-10P) doivent donc être extrêmement fins pour être vierges de phases fragilisantes. Une quantité importante de ces phases entraîne logiquement une diminution de la tenue mécanique du joint. En effet, un joint avec un écartement inférieur à la MBC présentera des propriétés mécaniques proches de celles du

métal de base, Figure I-37 à gauche. Un écartement du même ordre de grandeur que la MBC entrainera des propriétés mécaniques un peu plus faibles. Enfin, un abattement des propriétés mécaniques sera observé pour des joints avec une épaisseur supérieure à la MBC à cause de la présence d'une grande quantité de phases fragiles dans le joint, Figure I-37 à droite [14].

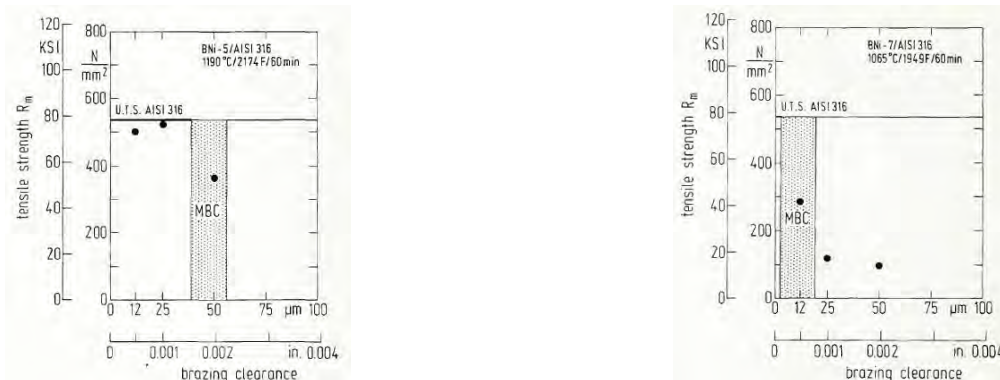


Figure I-37 : Résultats des essais de traction à température ambiante pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316 après un cycle de brasage de 60 min à 1190 °C (à gauche) et pour le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 après un cycle de brasage de 60 min à 1065 °C (à droite) [14]

Dans tous les cas, quelle que soit l'épaisseur du joint, des propriétés mécaniques correctes sont obtenues pour des joints entièrement composés d'une solution solide ductile sans présence de phases fragiles [14].

Venkateswaran et al. [32] ont étudié la relation entre les propriétés de cisaillement et l'épaisseur initiale de brasure. La tenue mécanique augmente pour des épaisseurs croissantes de 75  $\mu m$  à 150  $\mu m$ , avant de se stabiliser de 150  $\mu m$  à 225  $\mu m$  et de décroître pour des épaisseurs supérieures, Figure I-38.

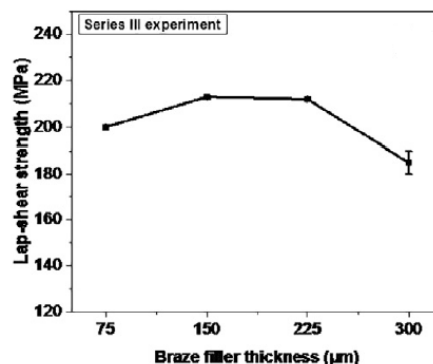


Figure I-38 : Effet de l'épaisseur initiale de brasure sur la tenue au cisaillement à température ambiante d'un joint composé d'un acier inoxydable martensitique et d'un acier inoxydable austénitique revêtu de nickel avec un métal d'apport Cu-37,5Ag-8Mn-5Zn brasé à 910 °C pendant 15 min [32]

Pour expliquer le comportement à partir d'une épaisseur de brasure de 225  $\mu m$ , il est probable qu'une trop grande quantité de métal d'apport attaque de manière excessive le métal de base par pénétration intergranulaire diminuant ainsi l'intégrité mécanique de la liaison brasée.

Jiang et al. [46] ont observé le même comportement pour la tenue en traction de structures minces brasées pour le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 304. La résistance à la traction augmente jusqu'à une épaisseur de joint optimale, ici entre 105  $\mu m$  et 140  $\mu m$  d'épaisseur, Figure I-39, avant de chuter à nouveau.

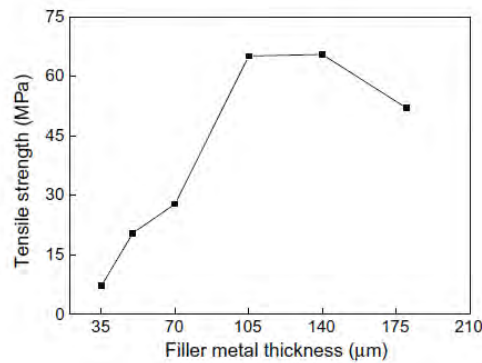


Figure I-39 : Effet de l'épaisseur initiale de brasure sur la tenue en traction de l'assemblage à température ambiante [46]

Rabinkin [11] s'est intéressé aux relations entre l'épaisseur de brasure et le mode de rupture observé en traction. Pour cela, il a réalisé des échantillons avec une conception similaire aux échangeurs de chaleur de turbine. Ces derniers sont composés d'une succession de plaques de séparation de 100 μm d'épaisseur et d'intercalaires ondulés de 50 μm d'épaisseur en AISI 316, acier inoxydable austénitique, Figure I-40. La brasure MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe) se présente sous forme de feuillards de différentes épaisseurs (25 μm, 37 μm et 50 μm). Les essais de traction ont été réalisés à 650 °C.

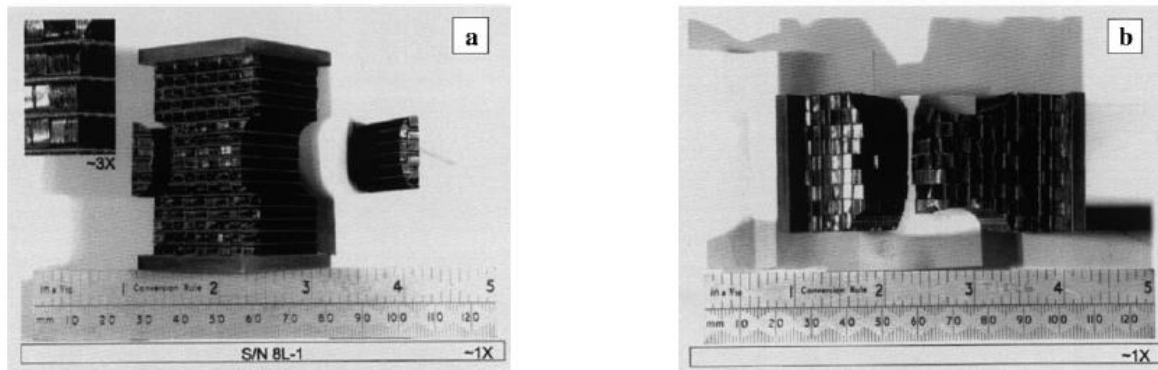


Figure I-40 : Echantillons obtenus après un cycle de brasage et découpés en électroérosion en forme de « I » (à gauche) et après traction à 650 °C (à droite) pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 316 [47]

L'observation des échantillons a montré que dans le cas des feuillards de brasure de 25 μm et de 37 μm d'épaisseur, la rupture se produit dans le joint de brasure, a) sur la Figure I-41. En revanche, dans le cas des feuillards de brasure de 50 μm d'épaisseur, la rupture a lieu dans les jambes d'intercalaires, ce qui signifie que le joint formé est plus résistant que le métal de base, b) sur la Figure I-41 [11].

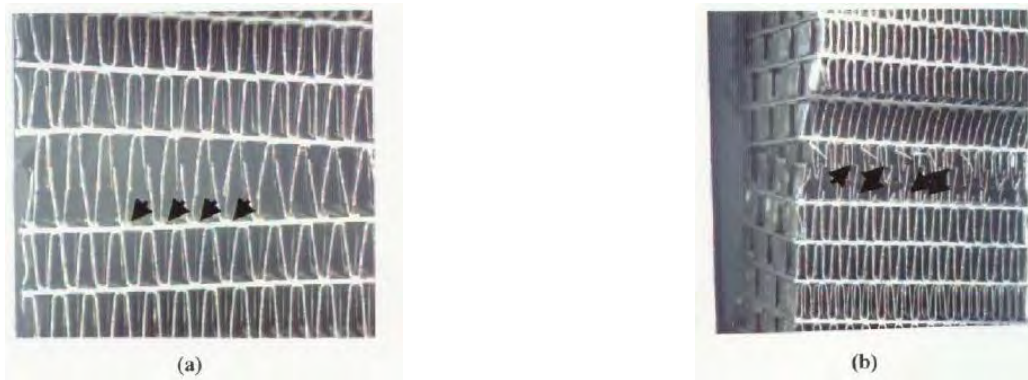


Figure I-41 : Différents modes de rupture observés pour les échantillons brasés avec des feuilards de 25  $\mu\text{m}$  (a à gauche) et de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (b à droite) pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 316 [47]

Les observations métallographiques ont montré de larges zones sans brasure dans le cas des feuilards de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce constat illustre un point déjà abordé plus haut, relatif à la difficulté de remplissage du plan de joint lorsque la quantité de métal d'apport est insuffisante. Les zones non brasées se comportent alors comme des défauts plans qui se propagent dans le joint lors de l'application du chargement mécanique, Figure I-42 [11].



Figure I-42 : Exemple de zones non brasées pour une éprouvette prélevée sur un échangeur de chaleur fabriqué par LTS

Dans le cas des feuilards de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, aucune zone non brasée n'a été observée et le joint est donc suffisamment résistant [11].

Des résultats similaires ont été obtenus pour le même type d'échantillon pour les systèmes MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 409 et MBF30 (Ni-4,5Si-3,2B)/AISI 409, acier inoxydable ferritique. Pour des épaisseurs de brasure de 50  $\mu\text{m}$ , l'intégrité mécanique du joint est élevée et la rupture se produit dans le métal de base non affecté par le cycle de brasage [11].

Rabinkin et al. [28] ont étudié le brasage pour le système MBF-51 (Ni-15Cr-7,25Si-1,4B)/AISI 316L. La brasure se présente en feuilards de 25  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le brasage a été réalisé à 1175  $^{\circ}\text{C}$  car la quantité de chrome est importante et celle de bore est comparativement faible. Les joints avec des feuilards de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont présenté une résistance à la traction à température ambiante supérieure à 300 MPa après des temps de brasage relativement courts. De telles propriétés mécaniques ont aussi pu être atteintes avec le feuilard de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur mais après des temps de brasage beaucoup plus longs. Les observations métallographiques semblent indiquer que la rupture s'initie à partir de fissures dans les congés de raccordement où une quantité importante d'eutectiques fragiles est présente. Les fissures se propagent ensuite à l'interface entre la brasure et le métal de base, là où les borures de chrome se sont formés à cause de la diffusion du bore depuis le métal d'apport vers le métal de base. Dans les meilleurs cas, les échangeurs fabriqués en AISI 316L peuvent supporter, au mieux, une pression de 10 MPa avant d'être défailants.

Hartmann et Nuetzel [38] se sont intéressés à l'effet de l'épaisseur du joint sur la résistance à la traction de plusieurs systèmes brasure/métal de base. Deux métaux d'apport appartiennent au système Ni-Cr-Si-B-X (VZ 2120 : Ni-7Cr-4,5Si3,1B-3Fe et Alloy #1 : Ni-9Cr-7Si-2B-1,5Mo) et trois autres au système Ni-Cr-P-X (VZ 2170 : Ni-21Cr-8P, BNi-7 : Ni-14Cr-10P et FP-613 : Ni-29Cr-6P-4Si). Le métal de base est l'AISI 316L. Leurs résultats sont présentés sur la Figure I-43.



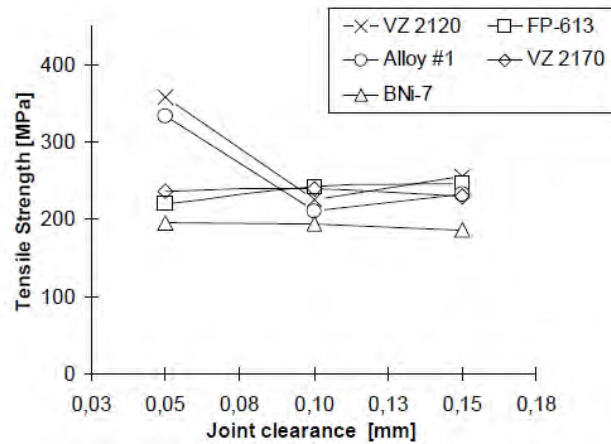


Figure I-43 : Influence de l'épaisseur initiale du joint sur la tenue en traction à température ambiante pour différents systèmes Ni-Cr-Si-B-X/AISI 316L et Ni-Cr-P-X/AISI 316L pour un cycle de brasage de 30 min à 1090 °C [38]

Pour les références Ni-Cr-Si-B-X, la VZ 2120 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe) et l'Alloy #1 (Ni-9Cr-7Si-2B-1,5Mo), des épaisseurs de joint inférieures à 100  $\mu\text{m}$  conduisent à une nette amélioration de la tenue mécanique. En effet, en-dessous d'une épaisseur de joint limite, la formation de phases fragiles de types borures de chrome ( $\text{Cr}_x\text{B}_y$ ) et siliciures de nickel ( $\text{NiSi}_x$ ) est réduite dans la partie centrale de la liaison. La tenue mécanique de la VZ 2120 (Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe) est supérieure à celle de l'Alloy #1 (Ni-9Cr-7Si-2B-1,5Mo) plus riche en silicium. En effet, une fois que la solubilité du silicium est atteinte dans la matrice Ni-Cr, il se retrouve en sursaturation. Il provoque alors une précipitation accrue de phases fragiles de type siliciures qui dégradent la tenue mécanique du joint. Pour les références Ni-Cr-P-X, la BNi-7 (Ni-14Cr-10P), la FP-613 (Ni-29Cr-6P-4Si) et la VZ 2170 (Ni-21Cr-8P), l'épaisseur initiale du joint ne semble pas avoir d'effet sur la tenue mécanique finale qui est relativement constante entre 50  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$  [38].

### 1.5. L'état de surface des pièces à assembler

L'état de surface des pièces à assembler peut également avoir une influence sur l'attraction capillaire et donc sur l'uniformité du joint et sa tenue mécanique. Lugscheider et al. [7] ont étudié la tenue au cisaillement pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316. La surface de l'acier inoxydable a été préparée avec 3 rugosités de surface différentes,  $\leq 4 \mu\text{m}$ ,  $\leq 15 \mu\text{m}$  et  $\leq 50 \mu\text{m}$ . La tenue mécanique au cisaillement est similaire pour les deux rugosités de surface les plus faibles. En revanche, pour la rugosité de surface la plus importante, les résultats obtenus sont très variables et des défauts de mouillage sont observés. De plus, lorsqu'une fraction volumique importante de phases intermétalliques fragiles est observée, la rupture a lieu la plupart du temps dans le joint brasé [7]. La rugosité de surface doit donc être maîtrisée pour garantir un brasage de qualité.

### 1.6. La charge appliquée pendant le brasage

La charge appliquée pendant le brasage entraîne une éjection hors du joint de la phase liquide enrichie en éléments à bas points de fusion. De ce fait, la quantité de phases intermétalliques présentes dans le joint est réduite et la dureté diminuée car les phases intermétalliques fragiles sont plus dures que la solution solide de nickel. Pour le système Ni-11P/Inconel 718, l'augmentation de la tenue au cisaillement et la diminution de la dureté sont observées dès l'application d'une charge. Pour le système Ni-14Cr-10P/Inconel 718, une augmentation de la tenue au cisaillement est observée pour une charge appliquée de 2,45 MPa minimum et la diminution de la dureté n'est observée qu'à partir d'une charge appliquée de 7 MPa, Figure I-44 [48]. Dans les deux cas, l'épaisseur initiale de brasure est de 37  $\mu\text{m}$ . La température et le temps de brasage sont respectivement de 980 °C et de 10 minutes.

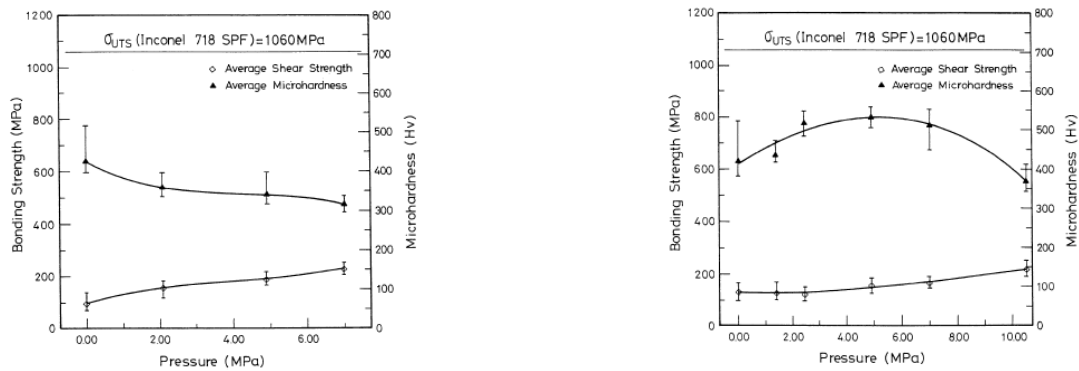


Figure I-44 : Tenue au cisaillement et microdureté moyenne à température ambiante en fonction de la charge appliquée pour les systèmes Ni-11P/Inconel 718 (à gauche) et Ni-14Cr-10P/Inconel 718 (à droite) après un cycle de brasage de 10 min à 980 °C [48]

Pour le système Ni-14Cr-P/Inconel 718, la rupture se produit le long de l'interface entre la solution solide de nickel et les phases intermétalliques, b) sur la Figure I-45. Alors que pour le système Ni-P/Inconel 718, le faciès de rupture devient ductile avec l'augmentation de la charge appliquée, c) sur la Figure I-45 [48].

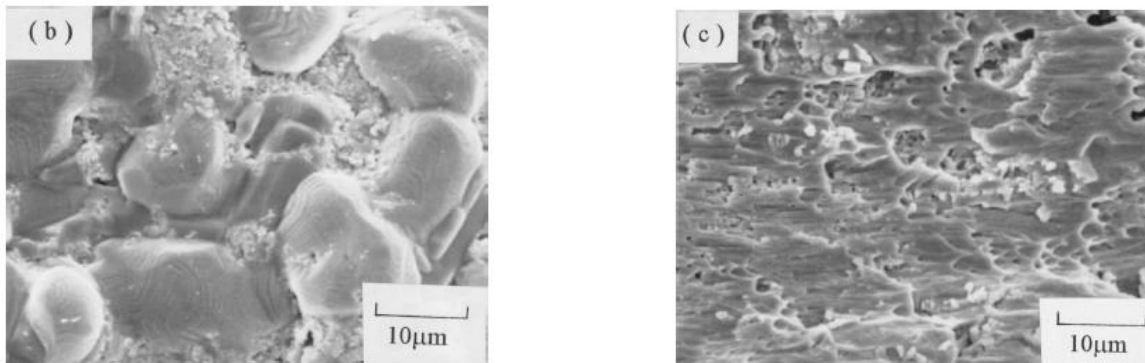


Figure I-45 : Faciès de rupture à température ambiante après un essai de cisaillement pour les systèmes Ni-14Cr-10P/Inconel 718 (à gauche) et Ni-11P/Inconel 718 (à droite) après un brasage de 10 min à 980 °C pour une charge appliquée de 7 MPa [48]

D'autres auteurs [49] ont également étudié l'effet de l'application d'une charge, pendant le cycle de brasage entre un métal base cuivre et un métal d'apport Cu-P. Ces expériences ont montré une impressionnante augmentation de 100 % de la résistance des joints et une ductilité 10 fois plus importante. En effet, comme indiqué précédemment, l'application d'une charge permet d'éjecter une partie du liquide riche en métalloïdes (silicium, bore et phosphore) en dehors du joint. Le joint est alors principalement composé d'une solution solide ductile avec une faible fraction d'intermétalliques.

Le même effet positif lié à l'application d'une charge a été observé dans le cas d'assemblage d'échangeurs. Ces produits sont, dans cette étude, constitués de couches successives de plaques de séparation et d'intercalaires en AISI 436 et de feuillets de brasure MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe). L'assemblage se déplace sans contrainte pendant le brasage dans la direction de chargement [47]. Dans ce cas-là, la hauteur totale de l'empilement brasé est maintenue constante quelle que soit l'épaisseur initiale des feuillets de brasure, Tableau I-1, ce qui permet l'obtention de produits de dimensions précises.

Tableau I-1 : Hauteur moyenne d'une passe et hauteur totale de 16 passes pour un assemblage plaque de séparation/intercalaire/plaque de séparation en fonction de l'épaisseur des feuillards de brasure pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 436 [47]

Filler Metal Thickness, $\mu\text{m}$	Average Passage Height, $\mu\text{m}$	Total Height of 16 Passages, $\mu\text{m}$
25	3,282	52,514
37	3,287	52,590
50	3,284	52,557

Cet effet est observé car l'espacement entre les passes n'est pas limité pendant le brasage. En effet, la brasure liquide en excès est partiellement expulsée de la liaison pendant le brasage jusqu'à que les forces capillaires à chaque surface soit égales aux efforts appliqués sur l'échantillon, celles-ci correspondant à la masse propre de l'échantillon additionnée à la charge appliquée. L'excès de brasure liquide éjecté du joint, particulièrement dans le cas des feuillards de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, forme de larges congés de raccordement et remonte partiellement le long des jambes de l'intercalaire. Les feuillards de brasure de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur permettent d'obtenir des congés de raccordement plus épais qui ont une forme avantageuse grâce à un rayon d'entaille moins marqué, une longueur d'appui plus élevée et une remontée capillaire plus importante, Figure I-46 [47].

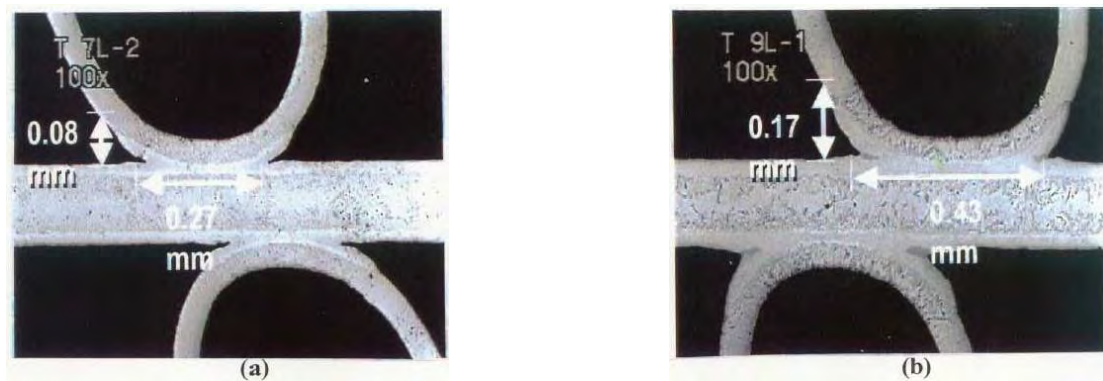


Figure I-46 : Microstructures de deux échantillons en AISI 436 (plaque de séparation et intercalaires) brasés avec des feuillards de 25  $\mu\text{m}$  (à gauche) et de 50  $\mu\text{m}$  (à droite) d'épaisseur de MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe) [47]

Ces échantillons ont été testés en traction à 650 °C, Tableau I-2 [47].

Tableau I-2 : Charge maximale à rupture en traction à 650 °C en fonction de l'épaisseur des feuillards de brasure pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 436 [47]

Filler Metal Thickness, $\mu\text{m}$	Maximum Load at Sample Failure at 650°C, kg
25	342
37	429
50	537

Les résultats ont montré que la charge maximale à rupture augmente linéairement avec l'épaisseur du feuillard de brasure. L'application d'une charge pendant le cycle de brasage permet également de limiter la quantité de pores résiduels.

### 1.7. L'atmosphère de brasage

Pour ce qui concerne l'**atmosphère de brasage**, le taux d'humidité et d'oxygène doivent être relativement bas et rester sous une certaine limite. Le brasage de l'AISI 409 a été étudié sous hydrogène, sous argon et sous azote à la fois pur et en mélange. Différents métaux d'apport possédant des compositions chimiques proches ont été testés en feuillards de brasure (MBF-20 : Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe) et en poudres (BNi-2 : Ni-



7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B et BNi-3 : Ni-4,5Si-3B) [50] [51]. Ces auteurs ont montré que pour les conditions environnementales étudiées, les angles de contact obtenus traduisent d'une mouillabilité correcte du métal de base vis-à-vis de la brasure, Figure I-47.

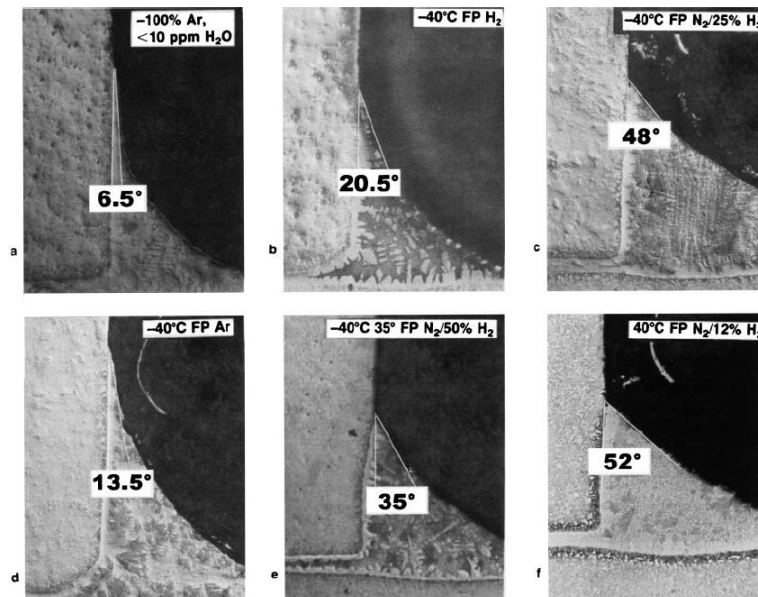


Figure I-47 : Angles de contact formés avec la MBF-20 (Ni-7Cr-4.5Si-3.2B) sur des éprouvettes en T en AISI 409 pour différentes conditions d'atmosphères (brasage à 1115 °C pendant 10 min) [11]

Ce même auteur a également observé que les aptitudes au brasage et la mouillabilité sont meilleures avec des atmosphères possédant un bas point de congélation, de l'ordre de - 40 °C [11].

### 1.8. Les traitements thermiques de diffusion post-brasage

Les **traitements thermiques de diffusion post-brasage** permettent d'améliorer considérablement la microstructure des joints brasés en diminuant la quantité de phases fragiles. Le but de ces traitements est d'obtenir au final un joint entièrement composé d'une solution solide et donc d'améliorer significativement sa tenue mécanique. En effet, l'uniformisation des précipités dans la matrice ductile permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. En outre, plus la quantité de brasure est importante, plus le joint est épais et plus le traitement thermique post-brasage devra être long pour éliminer les phases indésirables [10]. Selon les nuances de brasure, l'amélioration de la qualité du joint peut être indépendante, système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316 ou dépendante, système BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316, de la température de traitement thermique, Figure I-48. Le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316 est très sensible à la durée du traitement thermique post-brasage. Le système BNi-7(Ni13Cr-10P)/AISI 316 est ni affecté par la température ni par le temps de traitement thermique post-brasage [14].

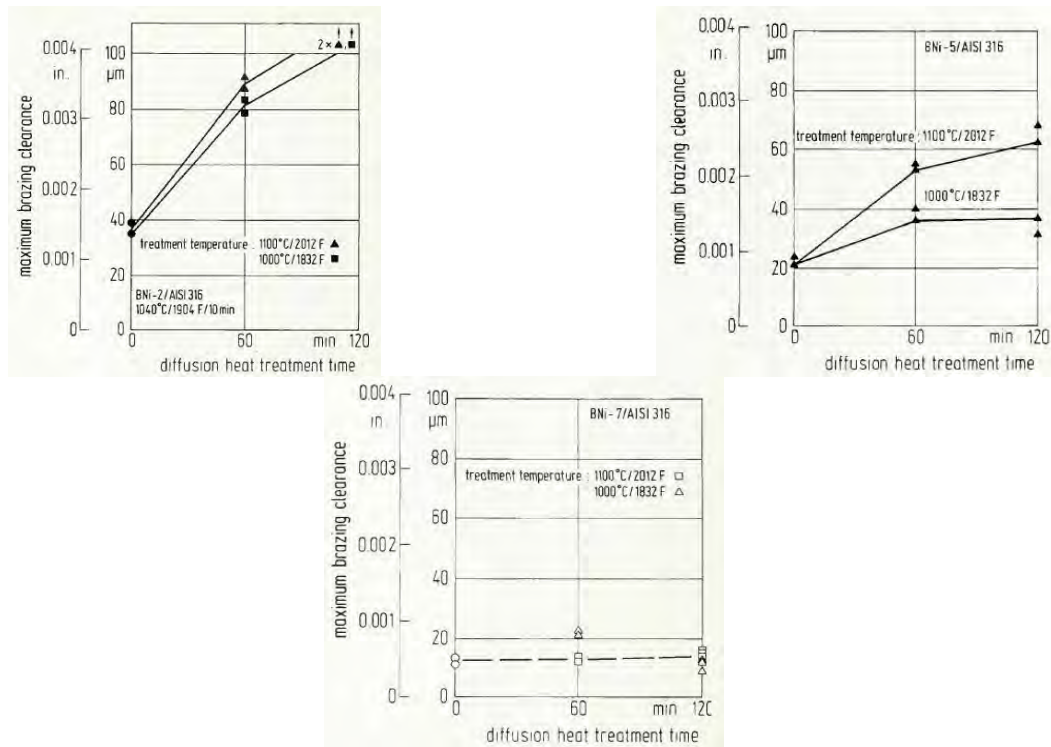


Figure I-48 : Evolution de la MBC après un traitement thermique à 1000 °C ou à 1100 °C de 60 min ou de 120 min pour les systèmes BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316, BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316 et BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 [14]

Pour le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316, Lugscheider et al. [14] ont montré que la MBC est plus grande dans le cas d'un brasage de 10 minutes à 1040 °C suivi d'un traitement thermique de 60 minutes à 1000 °C, comparativement à un brasage de 60 minutes à 1040 °C. Sachant que l'intervalle de brasage préconisé pour ce métal d'apport est compris entre 1010 °C et 1175 °C [52]. De plus, en passant moins de temps à très haute température, les contraintes thermiques dans le métal de base sont diminuées. De ce fait, la croissance de grains et la détérioration des propriétés mécaniques sont limitées [14]. Pour ces nuances de brasure, le bore précipite de manière intergranulaire et transgranulaire pour former des borures de chrome, de fer et de nickel à l'interface entre le métal de base et le métal d'apport. Les borures sont alors responsables d'une fragilisation par durcissement de la zone et donc d'un abattement des propriétés mécaniques. Les traitements thermiques post-brasage permettent d'accélérer la diffusion du bore dans le métal de base et dans la solution solide qui compose le joint. De ce fait, les borures commencent à se dissoudre et le bore repasse en solution solide. Il est alors possible d'obtenir des joints sans borure en adaptant le temps du traitement thermique à l'épaisseur du joint, c'est-à-dire au réservoir de bore disponible [3] [9] [10].

Pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316, un brasage à 1195 °C pendant 10 minutes, suivi d'un traitement de diffusion post-brasage de 60 minutes à 1000 °C, donne la possibilité de produire des joints ductiles avec une haute résistance. Le centre du joint est alors vierge de phases dures et fragiles et de nouveaux grains croissent à partir du métal de base comme montré sur la Figure I-49 [7].



Figure I-49 : Microstructure pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,2Si)/AISI 316 après 10 min à 1195 °C suivi d'un traitement thermique de diffusion post-brasage de 60 min à 1000 °C [7]

Pour le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 avec une brasure riche en phosphore, le comportement est différent, Figure I-48. En effet, la MBC de ce matériau est extrêmement faible, de l'ordre d'une vingtaine de microns quel que soit le cycle de brasage et les traitements thermiques de diffusion post-brasage. Il est très difficile d'éliminer par diffusion les phases dures et fragiles riches en phosphore [14]. Cependant, l'apparition de phosphures ne se produit que pour des traitements thermiques très longs ou bien dans certains métaux de base contenant du titane comme l'AISI 321, mais pas de manière systématique. Une forte dissolution du métal de base peut également entraîner une précipitation intergranulaire et transgranulaire de phosphures de chrome, de fer et de titane. Ces résultats sont dus à la faible cinétique de diffusion du phosphore [10].

Chaque système brasure/métal de base réagit de manière différente aux diverses sollicitations imposées lors du procédé de brasage qu'elles soient thermiques, mécaniques ou environnementales. Au vu des cycles thermiques appliqués aux assemblages, il est également important de caractériser les évolutions microstructurales des métaux de base. Cet aspect du procédé est abordé ci-après.

## 2. Effets du cycle de brasage sur l'état métallurgique du substrat

Outre les interactions d'interdiffusion avec le métal d'apport, le cycle thermique de brasage n'est pas sans effets sur les métaux de base qui sont exposés à des températures élevées pendant des temps pouvant être critiques. En effet, comme précisé par Lugscheider et al. [14], les temps prolongés à hautes températures augmentent les contraintes thermiques dans les matériaux, entraînant également une détérioration des propriétés mécaniques associée à un grossissement de grains. Les risques liés aux effets du cycle de brasage sur l'état métallurgique sont présentés pour le Ni 201, l'Alliage 600, l'Alliage 625 et l'AISI 444. Ces quatre substrats, utilisés pour la fabrication d'échangeur de chaleur, sont soumis aux températures du cycle de brasage.

### 2.1. Le Ni 201, l'Alliage 600 et l'Alliage 625 : alliages base nickel

Le Ni 201 fait partie de la famille des nickel non alliés [53]. Cette nuance est donc quasiment du nickel pur avec en plus quelques éléments résiduels comme le fer, le cuivre, le manganèse et le silicium, Tableau I-3.

Tableau I-3 : Composition chimique du Ni 201 (%m) [54]

Eléments	Ni (+Co)	Fe	Cu	Mn	C	Si	S
<b>Ni 201</b>	99,0 min	0,40 max	0,25 max	0,35 max	0,15 max	0,35 max	0,01

Le Ni 201 se différencie du Ni 200 par sa faible teneur en carbone, ce qui le rend moins sensible à la fragilisation par précipitations de carbures aux joints de grains. Il est alors possible d'utiliser ce métal de base à des températures supérieures à 315 °C. La faible teneur en carbone diminue également la dureté, ce qui le rend particulièrement avantageux pour les pièces formées à froid. De plus, le Ni 201 présente une bonne résistance à la corrosion jusqu'à 650 °C. Il possède également une excellente ductilité et une très bonne conductivité thermique [53] [55] [56].

L'Alliage 600 et l'Alliage 625 font respectivement partie des nuances Ni-Cr et Ni-Cr-Mo [53]. Ils sont à la fois résistants aux hautes températures jusqu'à un maximum de 1200 °C et à la corrosion [55]. Les principales différences de composition entre ces deux alliages sont que l'Alliage 625 contient moins de fer mais plus de chrome que l'Alliage 600 et possède en plus du molybdène et du niobium [53]. Les compositions de l'Alliage 600 et de l'Alliage 625 sont données respectivement dans le Tableau I-4 et le Tableau I-5.

Tableau I-4 : Composition chimique de l'Alliage 600 (%m) [57]

Eléments	Ni (+Co)	Cr	Fe	Cu	Mn	C	Si	S
<b>Alliage 600</b>	72,0 min	14,0 - 17,0	6,0 - 10,0	0,50 max	1,0 max	0,15 max	0,50 max	0,015 max

Tableau I-5 : Composition chimique de l'Alliage 625 (%m) [58]

Eléments	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Mn
<b>Alliage 625</b>	58,0 min	20,0 - 23,0	5,0 max	8,0 - 10,0	3,15 - 4,15	0,10 max	0,5 max

Si	P	S	Al	Ti	Co *
0,5 max	0,015 max	0,015 max	0,40 max	0,40 max	1,0 max

\* Si déterminé

Le chrome est l'élément essentiel permettant la passivation en milieu oxydant et le molybdène permet d'augmenter la résistance en milieu réducteur et assure à l'alliage une bonne résistance à la corrosion localisée. De plus, par rapport au Ni 201, l'apport de chrome permet d'augmenter considérablement les caractéristiques mécaniques [55].

Le Ni 201, l'Alliage 600 et l'Alliage 625 ont tous la même structure de base : la solution solide austénitique Cubique à Faces Centrées (CFC) [53]. Cette dernière assure une excellente ductilité ainsi qu'une mise en œuvre facilitée. Elle permet également de dissoudre une importante quantité d'éléments d'addition, jusqu'à environ 35 %m [55]. D'autres phases peuvent également être présentes en petites quantités et selon les cas, être bénéfiques, nuisibles ou sans effets sur les caractéristiques du matériau. Les phases non métalliques peuvent alors être différenciées des phases métalliques. Premièrement, les inclusions non métalliques sont principalement constituées d'oxydes et de nitrures. Si ces inclusions non métalliques sont de petites tailles, c'est-à-dire quelques micromètres et uniformément réparties dans la matrice, leur effet est faible sur les propriétés résultantes. Deuxièmement, les inclusions métalliques sont des carbures primaires ou secondaires et peuvent se former aux différentes étapes d'élaboration des produits. Les carbures primaires sont formés pendant la solidification des lingots. Ils peuvent être de type MC où M est un élément carburigènes tels que le niobium, le titane, le molybdène et le chrome par exemple. Les carbures secondaires précipitent plus tardivement dans le procédé de fabrication, par exemple, lors de transformations à chaud et de traitements thermiques ultérieurs. La composition de ces carbures dépend de la température de précipitation [53].

Dans le Ni 201, les phases non métalliques sont principalement des oxydes. Les recuits sont sans effets sur ce type d'inclusions. Les traitements de recuit se font généralement entre 705 °C et 925 °C pour des temps variables dépendant du taux de déformation de la matière et de la taille des pièces. L'absence d'éléments résiduels et de phases secondaires dans ce matériau limitent la température et le temps de recuit car la croissance de grain n'est pas inhibée et donc rapide [54].

Le Ni 201 à l'état recuit possède à température ambiante une limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) de 100 MPa, une résistance maximale ( $R_m$ ) de 380 MPa et un allongement à rupture ( $A_r$ ) de 50 %. Ces valeurs varient ensuite en fonction de l'écrouissage. En effet, plus l'écrouissage est important, plus la résistance maximale et la dureté augmentent au détriment de l'allongement à rupture ( $A_r$ ). Dans tous les cas, ce substrat possède une résilience (énergie nécessaire pour rompre un matériau) élevée [59]. Pour un essai Charpy V, elle est par exemple de 271 J pour un état laminé à chaud. Les propriétés en traction en fonction de la température pour le Ni 201 à l'état recuit sont présentées sur la Figure I-50 [54].

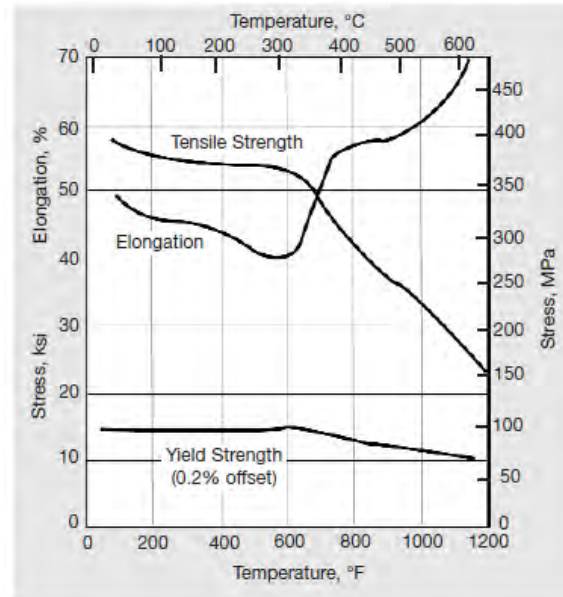


Figure I-50 : Propriétés mécaniques en température pour le Ni 201 à l'état recuit [54]

L'Alliage 600 possède en plus des nitrures et des carbures de titane ou bien des carbonitrures lorsqu'il s'agit d'une solution solide de ces deux composés ainsi que des carbures de chrome. Les nitrures de titane et les carbures sont de petites tailles, répartis de manière aléatoire et de forme angulaire. Les nitrures et les carbonitrures sont stables pour des températures inférieures à la température de fusion et ne sont pas affectés par les traitements thermiques. De plus, l'Alliage 600 est sensible à la corrosion à cause de la précipitation intergranulaire et transgranulaire de carbures de chrome pour des températures comprises entre 540 °C et 760 °C. Pour des températures supérieures à 760 °C, les  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  précipitent de manière préférentielle alors que pour des températures plus faibles, la précipitation de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est accompagnée de celle de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [57]. La microstructure de l'Alliage 600 à l'état recuit est présentée sur la Figure I-51.

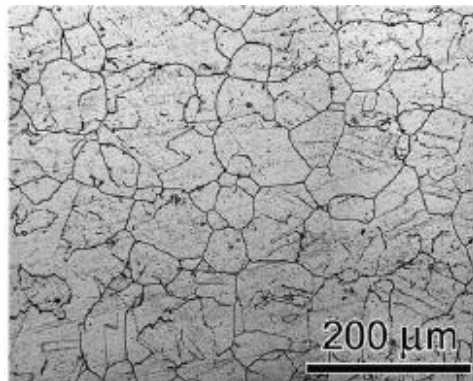


Figure I-51 : Microstructure de l'Alliage 600 à l'état recuit [60]

L'Alliage 600 peut être travaillé à chaud ou à froid et est seulement durci par ce procédé. Il est possible d'obtenir une multitude de propriétés mécaniques en jouant sur le pourcentage de travail à froid et sur les différents traitements thermiques. Le comportement du matériau pendant les traitements thermiques dépend de nombreux paramètres comme le pourcentage de travail à froid, la taille de grains, la composition chimique et la dimension des matériaux. En général, un traitement de recuit de 15 minutes à 1010 °C produit un matériau adouci et les expositions brèves à 1040 °C n'entraînent pas de grossissement de la taille de grains. Cependant, pour des temps plus longs, l'augmentation de la taille de grains commence à partir de 980 °C. En effet, au-delà de cette température, les carbures présents dans l'alliage, qui inhibent la croissance de grains, commencent à coalescer. La dissolution des carbures commence autour de 1040 °C et ces derniers sont totalement dissous pour des traitements de 1 heure à 2 heures entre 1090 °C et 1150 °C, ce qui libère les joints de grains et conduit à un accroissement de la taille de grains. Ce traitement thermique est



bénéfique pour obtenir une meilleure résistance au fluage et à la rupture. Au contraire, une microstructure plus fine fournit une meilleure résistance à la corrosion, à la traction, à la fatigue et aux chocs. Il faut éviter de travailler ce matériau à chaud entre 650 °C et 870 °C car sa ductilité est très faible sur cette plage de température, phénomène abordé par la suite. Dans les cas où il est formé à froid, la température et la durée du traitement thermique pour recristalliser le matériau dépendent du pourcentage de déformation [57]. En effet, plus la déformation est importante, plus la quantité d'énergie stockée l'est aussi et plus la recristallisation est facilitée. De plus, il s'agit d'un phénomène activé thermiquement, ce qui signifie que pour des températures plus élevées, les temps de maintien peuvent être réduits.

L'alliage 625 est un alliage à durcissement par solution solide. Sa teneur élevée en niobium lui permet aussi d'être durci par précipitation mais ceci n'est pas recommandé. En effet, ce vieillissement permet une augmentation de la dureté mais au détriment de la résistance à la traction, de la ductilité et de la résistance à la corrosion intergranulaire avec la précipitation de  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). L'effet durcissant du molybdène et du niobium dans la matrice Ni-Cr est suffisant pour renforcer l'Alliage 625 [53] [58] [61] [62]. Les températures de recuit dépendent de l'épaisseur des pièces et de la taille de grains finale souhaitée. Elles sont comprises entre 930 °C et 1050 °C pour des tailles de grains respectives de 22,4  $\mu\text{m}$  et de 64  $\mu\text{m}$  [53]. La température de remise en solution de cet alliage est comprise entre 1095 °C et 1205 °C [58]. Les traitements thermiques entre 930 °C et 1040 °C permettent d'améliorer la résistance à la traction et à la corrosion et ceux entre 1090 °C et 1200 °C renforcent la tenue au fluage [62]. La relaxation des contraintes dans le matériau est obtenue pour des traitements à 870 °C. Les effets des recuits sur les propriétés à température ambiante dépendent du taux de déformation emmagasiné dans la matière après les opérations de laminage [58]. Sa microstructure à l'état forgé est présentée sur la Figure I-52 [63].

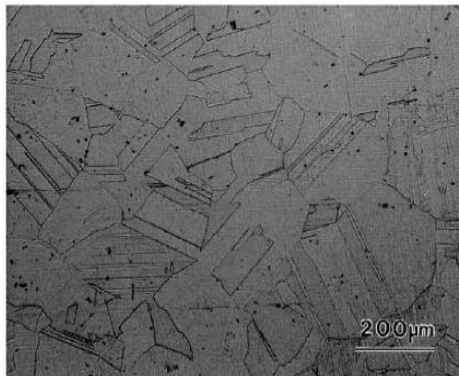


Figure I-52 : Microstructure de l'Alliage 625 à l'état forgé [63]

Selon la température de traitement thermique, il existe différents domaines de stabilité des phases, sachant que certains domaines se recoupent. Les transformations de phases en fonction du temps et de la température sont résumées sur la Figure I-53 pour l'Alliage 625.

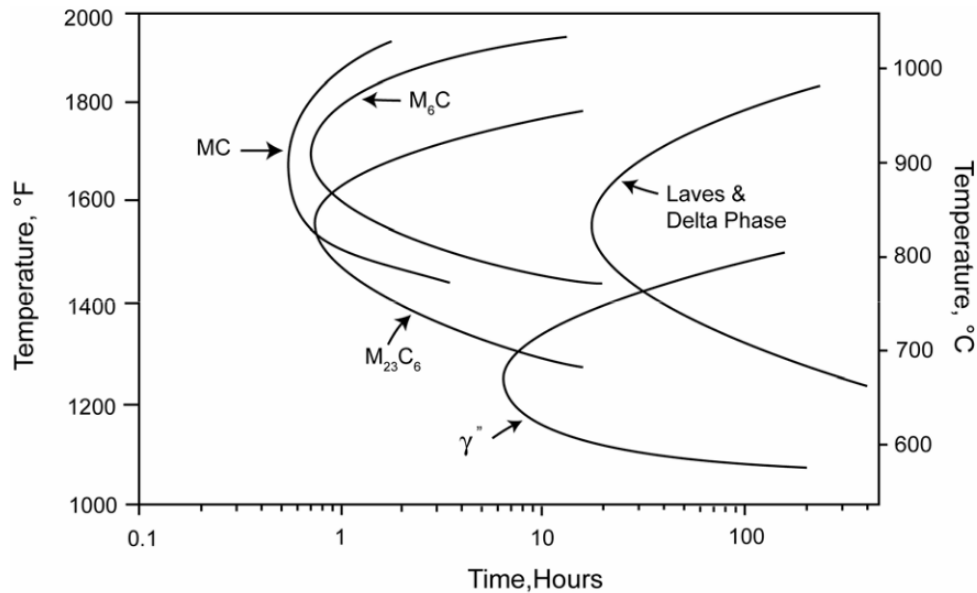


Figure I-53 : Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) pour l'Alliage 625 [64]

La précipitation de carbures aux joints de grains et aux joints de macles de type  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  provoque un appauvrissement localisé de la matrice en chrome et en molybdène. De ce fait, les propriétés de résistance à la corrosion sont amoindries [62]. La Figure I-54 montre le comportement en corrosion de l'Alliage 625 après une exposition à température ambiante dans un milieu contenant des chlorures de fer ( $FeCl_3$ ) et de l'acide chlorhydrique (HCl). Au préalable, l'Alliage 625 a subi des traitements thermiques de 8 heures à différentes températures, ce qui modifie la microstructure notamment à cause des divers phénomènes de précipitation [62].

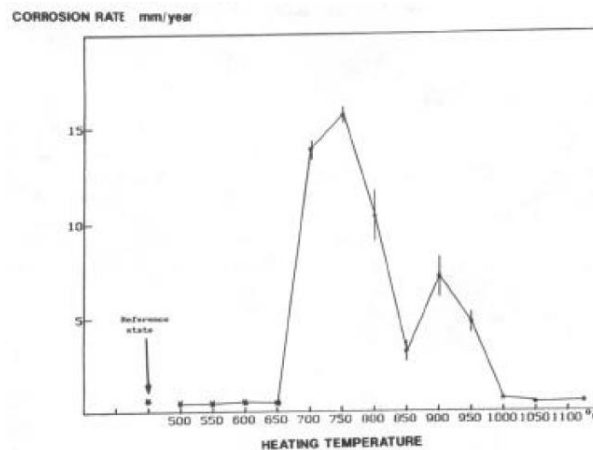


Figure I-54 : Effets de la température de traitement thermique sur la tenue en corrosion à température ambiante, milieu contenant 6 % de  $FeCl_3$  et 1 % de HCl [62]

Avant 650 °C, la corrosion intergranulaire est très faible. En revanche, entre 700 °C et 900 °C, les échantillons souffrent d'une corrosion généralisée inacceptable. Une corrosion localisée de l'échantillon est également visible autour de 700 °C et 750 °C à cause de la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui s'accompagne d'un appauvrissement très significatif en chrome au niveau de la matrice environnante. La corrosion intergranulaire diminue ensuite pour les températures plus élevées avec la disparition des carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  [62]. De ce fait, le chrome qui était piégé dans les carbures est à nouveau disponible et réparti. La résistance à la corrosion redevient acceptable.

En plus des carbures, la présence de phases intermétalliques dites compactes est également à signaler. Ces phases sont ainsi nommées à cause de leur structure cristallographique. La phase  $\sigma$  et les phases de Laves en font partie. Ces dernières ont des effets néfastes sur la ductilité et la résistance à la corrosion [65]. Dans les

alliages Ni-Cr-Mo, dont l'Alliage 625 fait partie, elles précipitent lors de maintiens entre 750 °C et 1000 °C. Cette précipitation étant très lente, elle ne pose normalement pas de problème. Cependant, certaines conditions peuvent favoriser leur formation, notamment si la somme du pourcentage atomique en chrome, en molybdène et en tungstène est élevée [53] [61]. Ensuite, en fonction des températures, différents types de précipitations ont lieu. Pour des températures inférieures à 600 °C, la précipitation de phases intermétalliques de type  $Ni_2(Cr,Mo)$  est observée. Ces précipités présentent une morphologie en flocons de neige et sont distribués de manière uniforme dans la matrice. Ils sont dissous après des vieillissements de très courtes durées à 700 °C. Puis, pour des vieillissements prolongés entre 600 °C et 650 °C ainsi que pour des vieillissements de courte durée entre 650 °C et 750 °C, la phase intermétallique  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb$ ) précipite. Il s'agit d'une phase semi-cohérente métastable appartenant au système cristallin tétragonal ( $DO_{22}$ ) avec un rapport  $c/a = 2,04$ . Elle précipite sous forme de disques, Figure I-55 [61].

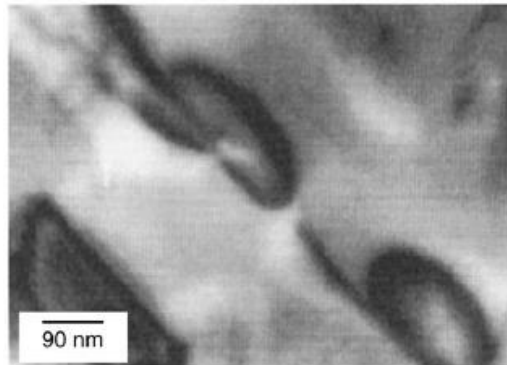


Figure I-55 : Précipités  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb$ ) présents dans l'Alliage 625 après un vieillissement à 700 °C pendant 5 h, cliché en Microscopie Electronique en Transmission (MET) [61]

La phase stable de  $Ni_3Nb$  est la phase  $\delta$ . Cette dernière précipite au-delà de 750 °C. Il s'agit d'une phase incohérente de forme aciculaire du système cristallin orthorhombique ( $DO_a$ ), Figure I-56 [61].

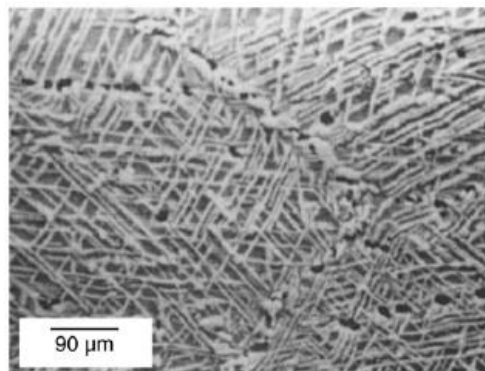


Figure I-56 : Précipités  $\delta$  présents dans l'Alliage 625 après un essai de fluage à 725 °C pendant 31600 h [61]

Cette phase  $\delta$  peut être directement formée à partir de vieillissement à hautes températures ou bien à partir de la transformation de la phase métastable,  $\gamma''$ , lors de vieillissements prolongés à basse température. Elle est dissoute dans la matrice pour des températures supérieures à 1000 °C [61].

Il est à noter que pour les transformations à chaud, les atmosphères des fours de chauffage doivent avoir de basses teneurs en soufre. En effet, ce dernier forme avec le nickel un eutectique  $Ni-Ni_3S_2$  à bas point de fusion et dont la présence accélère l'oxydation du métal [53].

L'Alliage 600 et l'Alliage 625 possèdent une bonne résistance à la corrosion, à l'oxydation et au fluage [59]. Les propriétés mécaniques des alliages sont fonction des conditions d'élaboration (laminé à chaud, forgé, étiré à froid ou recuit) et du type de demi-produit (barre, tige et tôle). Les propriétés mécaniques de l'Alliage 600 et de l'Alliage 625 pour différents états sont données dans le Tableau I-6 [57] [58].



Tableau I-6 : Propriétés mécaniques de l'Alliage 600 et de l'Alliage 625 pour différents états [65] [57]

Alliages	Etat	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)
<b>Alliage 600</b>	Recuit	170 à 345	550 à 725	35 à 55
	Laminé à froid et recuit	205 à 310	550 à 690	35 à 55
<b>Alliage 625</b>	Recuit	414 à 621	827 à 1034	30 à 55
	Traité 1 h à 1125 °C et trempé à l'eau [62]	332 à 336	767 à 768	71

Lorsqu'ils sont testés à l'état recuit, c'est-à-dire sous la forme d'une solution solide désordonnée, les deux alliages présentent une capacité d'écrouissage importante à l'instar des aciers inoxydables recuits. En revanche, lorsque l'Alliage 600 est travaillé à froid, sa résistance maximale à la traction peut atteindre 1517 MPa [57]. Dans ce cas, le mode d'écrouissage est plus complexe que celui développé en traction simple de sorte que la forme de la surface de charge associée à ce type d'écrouissage peut expliquer cette augmentation très importante de résistance à la traction.

Les traitements thermiques entre 650 °C et 800 °C pour l'Alliage 625 entraînent une augmentation de la dureté avec un durcissement maximal à 750 °C, Figure I-57.

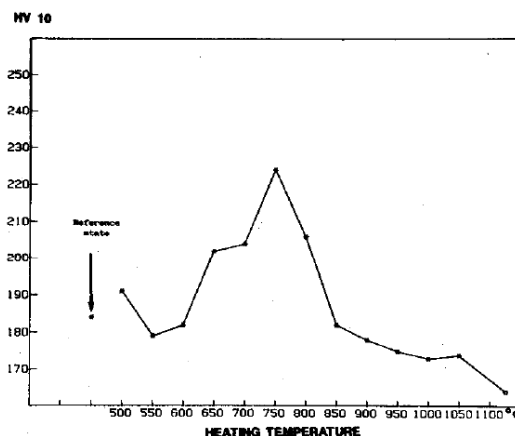


Figure I-57 : Evolution de la dureté en fonction de la température de traitement thermique pour l'Alliage 625 (vitesse de chauffage de 50 K/min suivie d'un palier de 8 h en température et d'un refroidissement à l'air) [62]

En supposant que la vitesse de montée en température appliquée lors des traitements thermiques est suffisamment bien contrôlée pour permettre ou éviter les transformations au cours du chauffage, trois événements microstructuraux peuvent être à l'origine de ce comportement. Premièrement, pour les températures les plus basses, la restauration de la structure de déformation préexistante conduit à une diminution de la dureté. Dans un deuxième temps, la précipitation de la phase tétragonale  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), génératrice d'obstacles au mouvement des dislocations et de contraintes internes, entraîne une augmentation importante de la dureté. Enfin, pour les hautes températures, la dissolution de la phase durcissante est en partie compensée par la formation de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  aux joint de grains et de macles [62].

L'essai de résilience Charpy est particulièrement révélateur de l'influence des traitements thermiques, Figure I-58.

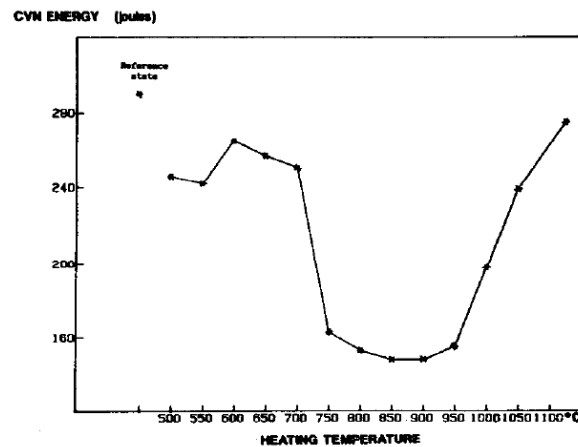


Figure I-58 : Evolution de la résilience en fonction de la température de traitement thermique pour l'Alliage 625 (vitesse de chauffage de 50 K/min suivie d'un palier de 8 h en température et d'un refroidissement à l'air) [62]

L'énergie nécessaire pour provoquer la rupture est minimale suite aux traitements thermiques entre 750 °C et 950 °C. Les faciès de rupture observés sont intergranulaires ductiles avec la présence de cupules. La fragilisation des joints de grains et de macles est due à la précipitation de carbures de type  $M_{23}C_6$ .

Enfin, les propriétés en traction en fonction de la température sont données sur la Figure I-59 pour des tôles en Alliage 625 laminées et recuites [58].

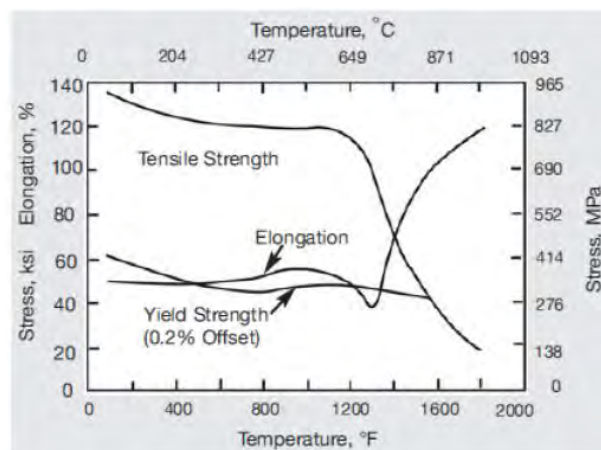


Figure I-59 : Tenue en traction à hautes températures pour l'Alliage 625 laminé à froid et recuit [58]

Le nickel et ses alliages de structures CFC présentent une caractéristique importante avec une perte de ductilité sur un large domaine de température, d'environ 590 °C à 820 °C dans le cas de l'Alliage 625 [66], Figure I-60.

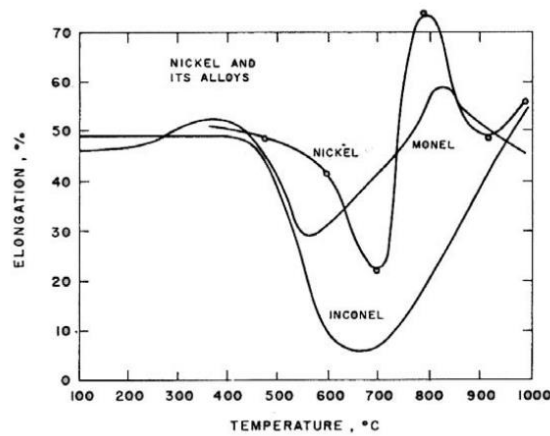
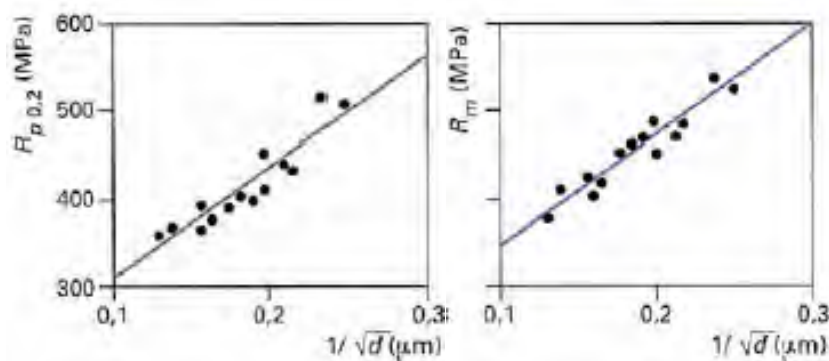


Figure I-60 : Illustration du trou de ductilité du nickel et de ses alliages [67]

Plusieurs mécanismes d'endommagement permettent d'expliquer ce phénomène. Le trou de ductilité, intrinsèque au matériau, est la manifestation d'incompatibilités de déformation entre des grains adjacents conduisant à la rupture intergranulaire du polycristal. L'amplitude du phénomène semble être indépendante de l'environnement (air ou argon hydrogéné) [68]. Cependant, sous vide, il n'y a pas de trou de ductilité pour le nickel mais d'autres effets relatifs à la composition chimique peuvent s'ajouter. Bieber et al. [69] propose un autre point de vue et ont notamment étudié l'influence du soufre. En effet, le soufre, même en très faible quantité, forme un eutectique à bas point de fusion qui décore l'ensemble des joints de grains. Il est alors possible de limiter l'effet fragilisant du soufre par ajout de magnésium et de manganèse. Enfin, le rôle du carbone a également été mis en évidence suite à des essais d'oxydation simples. La réaction chimique entre le carbone du matériau de départ et l'oxygène de l'atmosphère oxydante diffusant dans le métal entraînerait la formation de bulle de dioxyde de carbone conduisant ensuite à la formation de cavités dans le nickel [70]. D'autres points de vue existent bien évidemment car ce type de comportement est endémique des alliages base nickel.

Comme dans tous les alliages métalliques, la taille de grains a une influence importante sur les caractéristiques mécaniques. La Figure I-61 montre l'évolution de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et de la résistance maximale ( $R_m$ ) en fonction de la taille de grains pour l'Alliage 625 [53]. La limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et la résistance maximale ( $R_m$ ) augmentent avec la diminution de la taille de grains suivant une loi de type Hall-Petch.

Figure I-61 : Influence de la taille de grains sur la résistance maximale ( $R_m$ ) et la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) pour l'Alliage 625 [53]

L'occurrence des évolutions microstructurales évoquées ci-dessus suite à l'application d'un cycle thermique de brasage est potentiellement envisageable. Les conséquences en termes de propriétés mécaniques comme de stabilité dimensionnelle des structures assemblées méritent d'être prises en compte dans l'optimisation du procédé d'assemblage.

D'autres alliages peuvent également constituer de bons candidats vis-à-vis de la fabrication des structures. Les aciers inoxydables ferritiques en font partie.

## 2.2. L'AISI 444 : acier inoxydable ferritique

L'AISI 444 est un acier inoxydable ferritique 18Cr-2Mo stabilisé au titane et au niobium. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau I-7 [71] [72].

Tableau I-7 : Composition chimique de l'AISI 444 (%m) [71]

Eléments	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Si	N	Fe
<b>AISI 444</b>	0,015	17,56	0,2	1,86	0,18	0,13	0,54	0,012	Bal.

La coupe pseudo-binaire à 17 %m de chrome montre que ces aciers sont constitués de ferrite et de carbures à température ambiante dans les conditions d'équilibre, Figure I-62 à gauche.

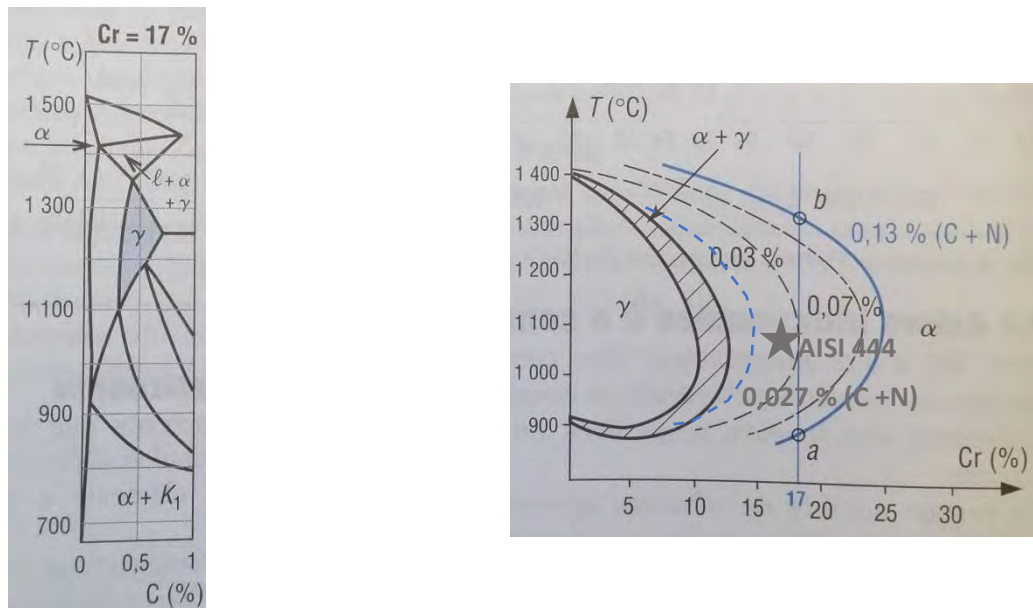


Figure I-62 : Courbe pseudo-binaire du Fe-C-Cr à 17 %m de chrome (à gauche) et extension du domaine  $\gamma$  en fonction de la teneur en C + N (à droite) [59]

Sa structure est alors constituée d'une matrice de ferrite  $\alpha$  de structure Cubique Centrée (CC) sous forme de grains polygonaux équiaxes parsemés de carbures de type  $M_{23}C_6$  et de nitrures de chrome, de titane et de niobium. Ces précipités sont grossiers et de formes anguleuses comme indiqué sur la Figure I-63 [52] [71] [73] [74].

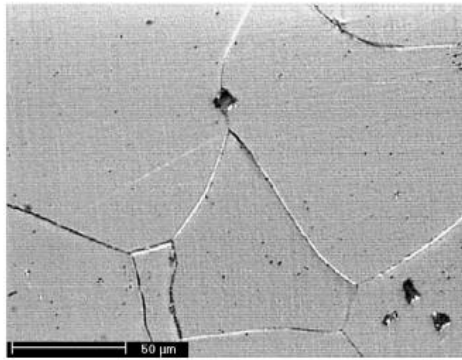


Figure I-63 : Microstructure de l'AISI 444 après un traitement de recuit [71]

La présence de chrome et de molybdène, éléments alphagènes, permet d'éviter la formation de la phase  $\gamma$  pendant le chauffage en favorisant l'extension du domaine de stabilité de la ferrite  $\alpha$ . La précipitation de carbures ou nitrures de titane et de niobium conduit à l'appauvrissement en carbone et en azote, éléments gammagènes, diminuant ainsi l'extension de la boucle austénitique  $\gamma$ , Figure I-62 à droite. La transformation ferrite  $\alpha \leftrightarrow$  austénite  $\gamma$  est donc en principe absente. La ferrite  $\alpha$  présente une meilleure tenue à chaud que l'austénite  $\gamma$ . Lorsqu'ils sont présents en quantité suffisante, le titane et le niobium limitent la sensibilité à la corrosion intergranulaire en piégeant le carbone et l'azote et améliorent la soudabilité. Ils peuvent parfois être utilisés comme éléments durcissants [71] [72]. Au-dessus du point b, Figure I-62 à droite, la ferrite  $\delta$  homogène est obtenue [59] [73] [74]. Ces aciers possèdent une résistance à la corrosion sous contrainte supérieure à celles des nuances austénitiques. En effet, des teneurs en chrome minimales comprises entre 13 %m et 15 %m permettent d'obtenir la formation spontanée d'une couche dense d'oxydes de chrome. De plus, grâce à la teneur en chrome et en molybdène, l'AISI 444 possède une meilleure résistance à la corrosion par piqûres que les autres nuances ferritiques [71]. En plus d'améliorer la tenue à la corrosion généralisée et localisée, le chrome et le molybdène augmentent respectivement la tenue à l'oxydation à haute température et la résistance au fluage tout en contrôlant efficacement la croissance rapide des grains lorsqu'ils se combinent avec le carbone pour former des carbures [6] [72]. En effet, la plus grande mobilité atomique dans les structures CC par rapport aux CFC rend les aciers ferritiques plus sensibles au grossissement de grains que les nuances austénitiques par exemple. Ce grossissement de grain entraîne une diminution de la résilience et de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) [59]. La précipitation de nitrures de titane et de carbonitrures de titane et de niobium, dans le cas des nuances stabilisées, inhibe également le grossissement des grains. Ceci entraîne une amélioration de la ductilité ainsi qu'une diminution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire [59] [72]. Cet acier est également non trempant. Cela signifie qu'il n'y a pas de transformation martensitique lors du refroidissement. Il reste donc ferritique sur tout l'intervalle de température [75].

Les feuilards sont obtenus après laminage à froid et recuit. Le taux d'écroissage et la température de recristallisation doivent donc être soigneusement choisis [59]. La température de recuit ne doit pas être trop élevée sous peine de réduire la ténacité (résistance à la propagation instable d'une fissure) à température ambiante. Ce phénomène est attribué à la formation de précipités de plus en plus fins qui bloquent les dislocations [74]. De plus, Abreu et al. [76] ont montré que dans le domaine de température de recuit de 955 °C à 1010 °C, des phénomènes de recristallisation peuvent être observés sur des structures prédéformées à condition que la quantité de déformation soit suffisante. Les étapes de laminage et de recuit sont donc primordiales pour assurer une bonne formabilité de cet alliage, étape cruciale pour l'application industrielle. En effet, avant d'être montés sur les échangeurs de chaleur, les feuilards sont emboutis à froid pour former des intercalaires.

Les caractéristiques mécaniques de l'AISI 444 recuit sous air à 750 °C sont, d'après Kozlowski [77], une limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) de 300 MPa, une résistance maximale ( $R_m$ ) de 420 MPa et un allongement à rupture ( $A_r$ ) de 20 %. De plus, la norme EN 10088-2 [78] donne les valeurs minimales de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) pour l'AISI 444 à l'état recuit. Elles sont consignées dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 : Valeurs minimales de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) pour l'AISI 444 à l'état recuit [77]

Température (°C)	100	150	200	250	300	350	400
$R_{p0,2}$ min (MPa)	250	240	230	220	210	205	200

En outre, la Température de Transition Ductile Fragile (TTDF) est une propriété importante pour l'emboutissage des feuillards. Celle-ci dépend directement de la teneur en chrome, Figure I-64 [73].

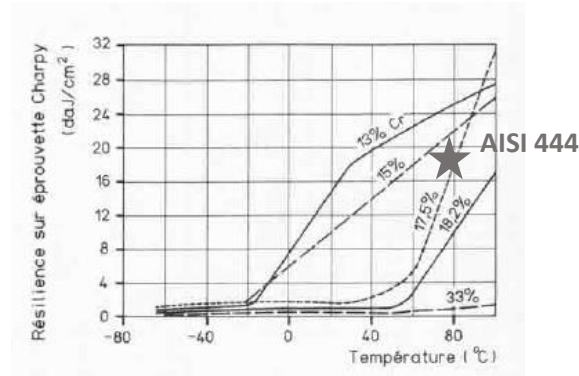


Figure I-64 : Résilience en fonction de la température [73]

Dans le cas de l'AISI 444 cette température se situe autour de 60 °C. Cela signifie qu'en-dessous de cette température, l'alliage a un comportement fragile (faible résilience) alors qu'au-delà, son comportement devient ductile (forte résilience). Les valeurs de résilience sont donc extrêmement faibles à température ambiante. A titre d'exemple, un alliage à 33 %m de chrome est fragile sur un domaine de températures encore plus large. Les valeurs d'allongement à rupture ( $A_r$ ) restent cependant acceptables et de l'ordre de 18 %. Ces nuances sont donc seulement utilisables en produits minces avec des épaisseurs inférieures à 2 ou 3 mm. En effet, pour les faibles épaisseurs, les effets de triaxialité ne permettent pas d'avoir de rupture fragile [73]. La triaxialité est définie comme le rapport entre la contrainte isostatique et la contrainte équivalente de Von Mises.

Cependant, ces alliages sont sensibles à des phénomènes de fragilisation lors de maintiens en température suite à divers modes de vieillissement microstructuraux. La précipitation de  $\alpha'$  [74] [79] ou la décomposition spinodale de la solution Fe-Cr, la formation de la phase  $\sigma$  [74] [80], la précipitation de carbures, de nitrures et de carbonitrures [81] et la croissance de grains [82] peuvent être citées. La formation de ces phases indésirables peut entraîner une fragilisation de l'acier et une réduction de la résistance à la corrosion [83].

### 2.2.1. Fragilisation à 475 °C

La précipitation de  $\alpha'$ , qui se produit entre 350 °C et 550 °C pour les aciers inoxydables ferritiques, est accentuée pour des teneurs en chrome, en molybdène et en silicium croissantes. Ce phénomène est connu sous le nom de fragilisation à 475 °C [74] [79] [84]. En effet, comme montré sur la Figure I-65, l'amplitude de ce phénomène est maximale pour des températures voisines de 475 °C pour des temps de maintien de 500 heures. Un effet significatif de la teneur en chrome est à noter [73].

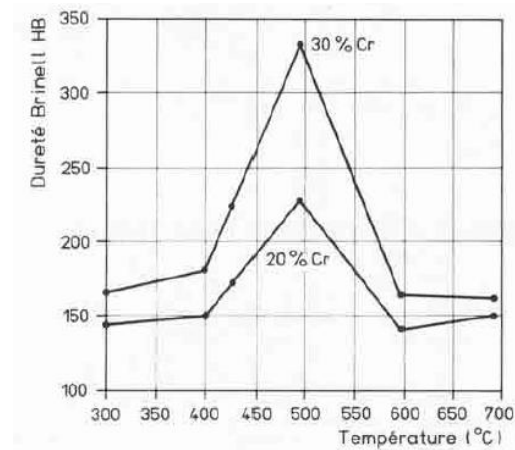


Figure I-65 : Influence des traitements de fragilisation à 475 °C sur la dureté d'alliages ferritiques [73]

Le diagramme d'équilibre Fe-Cr montre une lacune de miscibilité pour des températures inférieures à 550 °C. Une démixtion de l'alliage aura alors lieu avec la formation d'une phase riche en fer  $\alpha$  et d'une phase riche en chrome  $\alpha'$ , Figure I-66 [85].

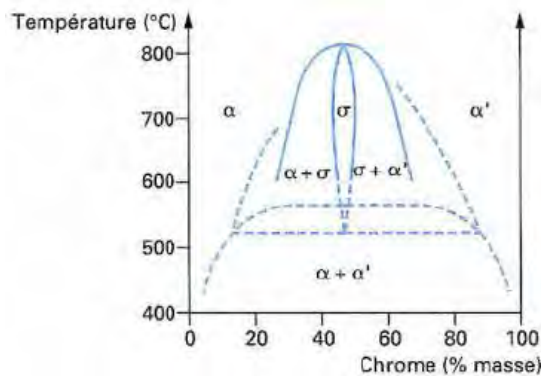


Figure I-66 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr [85]

En-dessous de la lacune de miscibilité, la ligne spinodale sépare deux domaines différents témoignant de deux phénomènes de vieillissement. D'après Gobner [79], le premier, à l'extérieur de la ligne spinodale, correspond à la précipitation/germination plus croissance de la phase  $\alpha'$  (riche en chrome) dans la matrice ferritique  $\alpha$  (riche en fer). Ce phénomène est caractérisé par un temps d'incubation et se conclut par la formation d'une phase. Le deuxième, à l'intérieur de la ligne spinodale, pour des teneurs en chrome plus élevées, se traduit par la décomposition spinodale de la matrice ferritique  $\alpha$  en zones riches en chrome et riches en fer. Dans ce dernier cas, il n'y a pas de temps d'incubation et aucune phase ne se crée et la décomposition spinodale se traduit par une fluctuation de la teneur en chrome sur une période de 50 nm environ. L'amplitude des fluctuations en chrome augmente avec le temps. La tenue à la corrosion diminue donc à cause des hétérogénéités de teneurs en chrome [73] [75] [79] [81]. Parallèlement, la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ), la résistance maximale ( $R_m$ ), la dureté ainsi que la TTDF augmentent [73]. La formation de la phase  $\alpha'$  entraîne en plus une diminution significative de la résilience et de la ténacité à température ambiante puis un abaissement de l'allongement à rupture ( $A_r$ ) et donc de la ductilité. La résistance aux chocs diminue de manière spectaculaire à cause de la fine précipitation de  $\alpha'$  dans la matrice ferritique [71] [74].

Souza et al. [84] ainsi que Uematsu et al. [86] ont également évalué le changement de dureté induit par des temps d'exposition prolongés à haute température, Figure I-67.



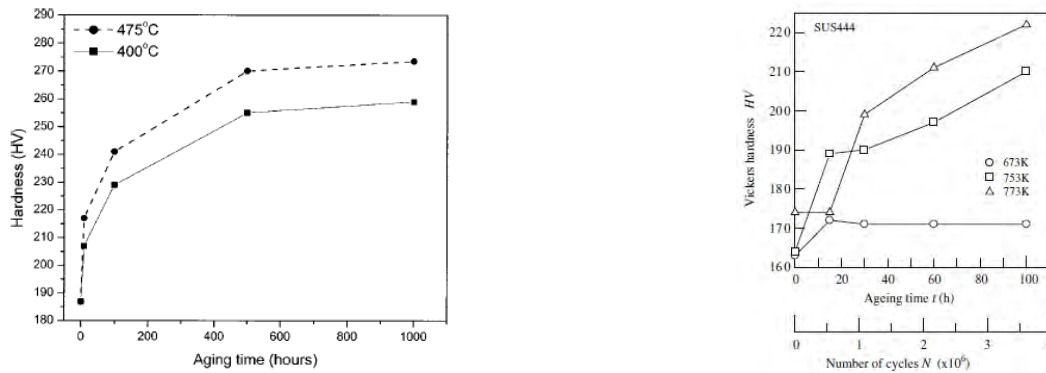


Figure I-67 : Dureté (HV) en fonction du temps et de la température, [84] à gauche et [86] à droite

Les résultats montrent qu'à 400 °C, l'augmentation de la dureté n'apparaît que pour des temps d'exposition très longs. En revanche, pour des températures supérieures, la dureté augmente rapidement.

Les nuances ferritiques à 17 %m de chrome sont donc sensibles à ce phénomène. Ces études ne sont dédiées qu'à la précipitation de la phase  $\alpha'$ . Il convient également de se préoccuper de la décomposition spinodale qui survient dans le domaine de température 300 °C – 400 °C et provoque des évolutions de propriétés similaires. Il sera alors intéressant de s'interroger sur le vieillissement du matériau en service car les températures vues par la structure sont de cet ordre de grandeur.

Cette fragilisation peut être éliminée par des maintiens en température au-delà de 600 °C mais où apparaît alors la formation de la phase  $\sigma$  [73] [75] [81].

### 2.2.2. Précipitation de la phase $\sigma$

La phase  $\sigma$  a une structure cristalline tétragonale principalement composée de fer et de chrome mais pouvant également contenir du molybdène. Sa zone de formation est définie sur le diagramme Fe-Cr pour des températures inférieures à 840 °C [80]. Malgré une vitesse de transformation très lente, la formation de la phase  $\sigma$  peut être encouragée par les conditions de refroidissement et les variations de microstructure qui favorisent sa germination. A titre d'exemple, les éléments d'alliage comme le chrome, le molybdène et le tungstène accélèrent la formation de la phase  $\sigma$  en élargissant son domaine d'existence [87], à des températures proches de 1000 °C [80]. Cette phase riche en chrome est très fragile. Elle fragilise donc l'ensemble de l'acier et diminue également sa tenue à la corrosion en raison de l'hétérogénéité de distribution de la teneur en chrome [81]. Parallèlement, elle entraîne une augmentation de la dureté [74]. Cependant, pour les alliages contenant moins de 20 %m de chrome, la précipitation de la phase  $\sigma$  est très lente [83]. Tavares et al. [71] ont étudié le vieillissement de l'AlSi 444 dans l'intervalle de température de 560 °C à 800 °C. Ils ont alors montré que le matériau n'est pas sensible à la formation de phase  $\sigma$  jusqu'à 100 heures d'exposition. Néanmoins, un vieillissement à 560 °C provoque un léger durcissement, à cause de la formation de précipités intergranulaires de petite taille. Les analyses de diffraction des rayons X montrent que ces précipités sont de type  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$  et précipitent de manière très importante à 700 °C et 750 °C. Lorsque la température de vieillissement augmente, un adoucissement progressif est observé, reflétant une augmentation de la taille des précipités, Figure I-68. Les vieillissements entre 560 °C et 800 °C n'affectent pas la ténacité à température ambiante du matériau, ce qui indique que les phases Fe-Mo ne sont pas nuisibles pour cette propriété.



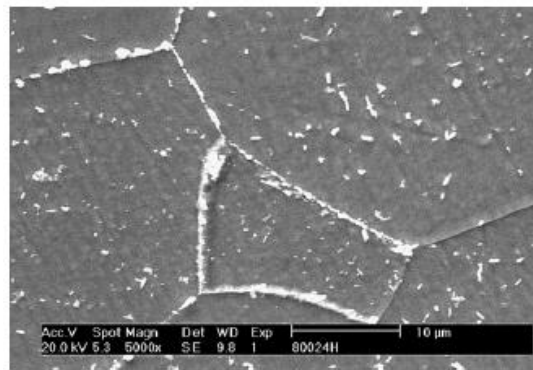


Figure I-68 : Microstructure pour l'AISI 444 après 24 h à 800 °C [71]

En revanche, Yamagishi et al. [88] ont étudié la précipitation de la phase  $\sigma$  pour des vieillissements de plusieurs heures à 750 °C pour un alliage de type 447 contenant 30,7 %m de chrome, Figure I-69.

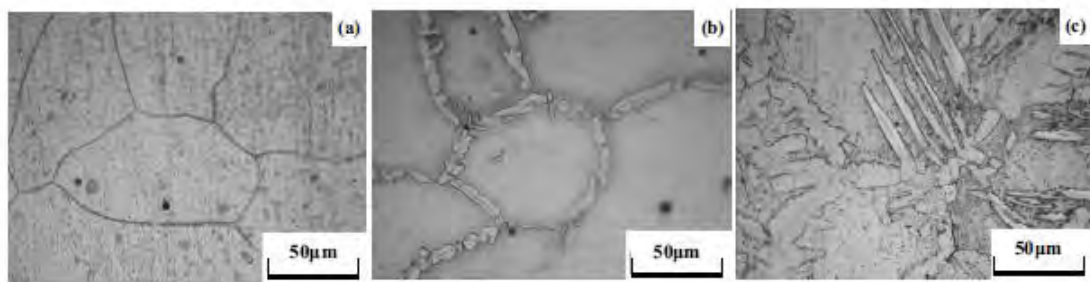


Figure I-69 : Microstructures d'un acier inoxydable ferritique riche en chrome (30,7 %m) de type 447 : non vieilli (à gauche), vieilli 150 h à 750 °C (au milieu) et vieilli 300 h à 750 °C (à droite) [88]

Ils ont alors montré que la précipitation de la phase  $\sigma$  se densifie avec le temps. Elle précipite le long des joints de grains pour le matériau vieilli pendant 150 heures et également dans les grains pour le matériau vieilli pendant 300 heures [88]. Pour ces alliages, il est possible d'éviter la précipitation de cette phase en faisant un recuit à environ 1000 °C suivi d'un refroidissement rapide [76].

### 2.2.3. Précipitation de carbures, nitrures ou carbonitrures

La précipitation de nitrures, de carbures et de carbonitrures de chrome peut se produire pour différentes conditions et dépend de la nature de l'acier inoxydable. D'après la littérature, tous les aciers inoxydables contenant plus de 0,001 %m de carbone sont sensibles à la précipitation de carbures. De plus, plus la teneur en éléments interstitiels, comme le carbone et l'azote, est importante plus ce type de précipitation sera susceptible de se produire [89] [90]. La nature des carbures précipités dépend de la température à laquelle ils se forment, Tableau I-9, généralement ces températures sont comprises entre 200 °C et 800 °C [73].

Tableau I-9 : Nature des carbures précipités dans les nuances ferritiques en fonction de la température [73]

Température (°C)	Type de carbures
< 200	$M_2C$
200 à 450	$M_3C$
450 à 625	$M_7C_3$
> 625	$M_{23}C_6$

Les nitrures  $Cr_2N$  précipitent principalement aux joints de grains à des températures comprises entre 400 °C et 600 °C [73]. La précipitation de carbures peut également se produire pour des maintiens à plus haute température, au-dessus de 900 °C - 950 °C. Lors du refroidissement, la solubilité du carbone et de l'azote diminue. Ils se retrouvent alors hors équilibre et ces interstitiels dissous peuvent précipiter sous forme de fins carbures ou de carbonitrures intergranulaires ou sur les dislocations [81]. La précipitation de carbures de chrome peut alors être responsable de fragilisation, de sensibilité à la corrosion intergranulaire et d'une

diminution de la résistance à la corrosion par piqûres, notamment à cause de l'appauvrissement en chrome de la matrice environnante [83]. De plus, une chute de la résilience et de l'allongement est observée [81]. Parallèlement, pour les alliages trempés à partir de 1050 °C, la précipitation de carbonitrides de chrome, principalement aux joints de grains, provoque une augmentation de la TTDF. La précipitation des carbures et des nitrures sur les dislocations provoque également une diminution de la ténacité [74].

Il est possible de dissoudre les carbures précipités en effectuant un traitement thermique autour de 1010 °C - 1020 °C suivi d'un refroidissement rapide. Il existe un autre traitement de stabilisation qui favorise une dispersion uniforme du chrome non précipité. Pour cela, il faut réaliser un traitement thermique à 870 °C pendant 2 heures et refroidir au four jusqu'à 540 °C puis à l'air [52]. Ce traitement de désensibilisation, aussi appelé traitement d'homogénéisation, réduit la fragilité grâce à la coalescence des carbures et à la restauration de la mobilité des dislocations [91]. La suppression des carbures et des nitrures entraîne alors une augmentation de la ténacité [74].

#### 2.2.4. Grossissement de grains

Dès que la température dépasse 800 °C, les aciers ferritiques sont très sensibles au grossissement de grain car ils n'ont pas de point de transformation. L'ajout de titane permet de stabiliser ces nuances. Les aciers semi-ferritiques qui présentent une structure biphasée (ferrite + martensite) sont moins sensibles à ce phénomène [73]. Le caractère ferritique ou semi-ferritique des aciers inoxydables peut être estimé à partir du diagramme de Kaltenhauser, Figure I-70 [72].

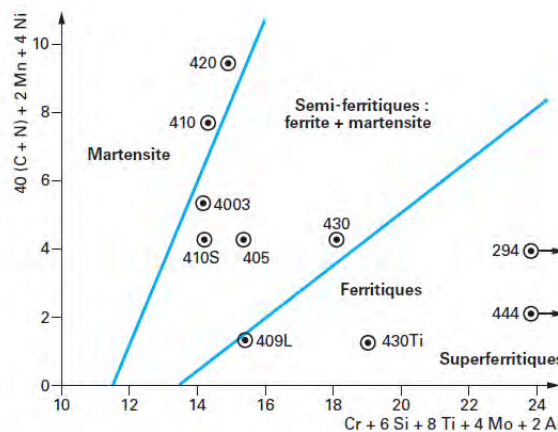


Figure I-70 : Diagramme de Kaltenhauser [72]

Dans le cas des aciers super-ferritiques comme l'AISI 444, il est donc impossible de régénérer la structure par traitement thermique. La seule possibilité pour affiner le grain consiste à réaliser une opération d'écrouissage suivi d'un traitement de recristallisation. L'augmentation de la taille de grains provoque alors une baisse de la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ) mais aussi de la ténacité. Cependant, la présence de carbures et ou de carbonitrides de titane aux joints de grains limite le grossissement de la taille de grains et favorise une structure fine [72] [73]. Comme montré par Abreu et al. [76] qui ont étudié les textures obtenues après laminage à froid pour différentes réductions d'épaisseurs et températures de recuit : 955 °C, 980 °C et 1010 °C. L'augmentation de la déformation diminue la taille de grains après recuit. Cependant, l'augmentation de la température de recuit de 955 °C à 1010 °C n'a pas modifié la taille de grains. L'analyse de la microstructure indique la présence de quelques carbures et nitrures, probablement de niobium et de titane qui ancrent les joints de grains.

### 3. Cas des échangeurs

Dans le cas des échangeurs, plusieurs aspects sont à prendre en compte. Les évolutions de microstructure et de propriétés mécaniques sont dictées d'une part, du fait qu'il s'agit de produits minces et d'autre part, du fait que différents métaux de base sont utilisés. En effet, les produits minces présentent des spécificités de comportement comparativement aux produits épais. Chaque métal de base réagit donc différemment aux sollicitations thermiques et mécaniques qu'il subit avant et pendant le cycle de brasage. Les faisceaux sont

constitués de produits minces emboutis qui possèdent donc initialement des contraintes résiduelles dues à la mise en forme. Ensuite, pendant l'opération de brasage, la structure est sollicitée thermiquement et mécaniquement. Le mode de chauffage utilisé et la géométrie propre du faisceau engendrent des gradients thermiques importants entre la peau et le cœur du faisceau mais aussi entre les angles et les faces. Ces gradients peuvent être accentués par les différences de propriétés physiques intrinsèques des métaux de base, par les conditions de contact qui peuvent être modifiées du fait des imperfections géométriques des produits mais aussi par les différentes variables du procédé. Les gradients de température entraînent également des gradients de microstructure et donc de propriétés mécaniques. Les différences de température sont accompagnées par une évolution de l'atmosphère entre la périphérie et le cœur du faisceau où l'atmosphère est plus confinée. L'application d'une charge pendant le cycle de brasage provoque aussi un gradient de contraintes. De plus, les efforts vus entre le haut et le bas du faisceau sont différents. Il en est de même entre les angles de l'échangeur où les barres de fermeture se croisent et sont positionnées l'une au-dessus de l'autre et le cœur du faisceau où la charge est seulement supportée par le matelas d'intercalaires. Ces phénomènes soulignent le caractère multi-physique et multi-échelle des problématiques liées au procédé de brasage dans sa globalité.

### 3.1. Emboutissage et mise en forme

La mise en forme des intercalaires se fait par emboutissage. Différents paramètres conditionnent la réussite de l'opération. Ceux liés au procédé : réglages de la presse, vitesse d'emboutissage et lubrification, se distinguent de ceux liés à la matière elle-même : qualité et formabilité de la tôle [92]. La matière se présente sous forme de bobines de feuillards avec des épaisseurs variant de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  (Ni 201, Alliage 600 et AISI 444). L'Alliage 625 n'est pas utilisé sous forme d'intercalaires emboutis, mais seulement en plaque et en barre. Pour obtenir un intercalaire droit, plusieurs types de déformations sont rencontrés pendant l'emboutissage, Figure I-71 [92].

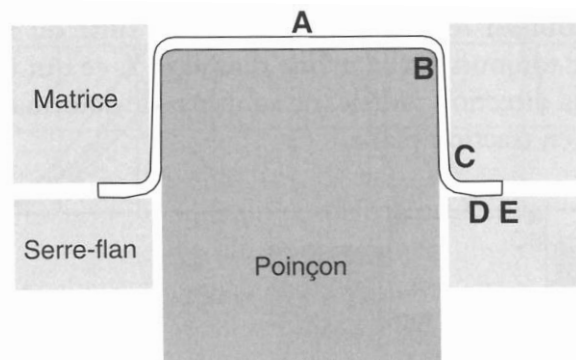


Figure I-71 : Emboutissage d'une tôle [92]

Les déformations rencontrées, sur la Figure I-71 sont de type traction biaxiale (expansion) en A, traction large (plane) entre B et C et rétreint (cisaillement) entre D et E. Les tôles s'allongent et diminuent en épaisseur sans s'élargir. Les hypothèses de départ sont les suivantes : les tôles se déforment dans le plan ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ) et  $\varepsilon_3 = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ . Il n'y a ni cisaillement dans l'épaisseur ni frottement. La courbe limite de formage est alors déterminée à l'apparition de la striction localisée. Les courbes limites de formage peuvent être représentées sur le diagramme des déformations, Figure I-72 [92].

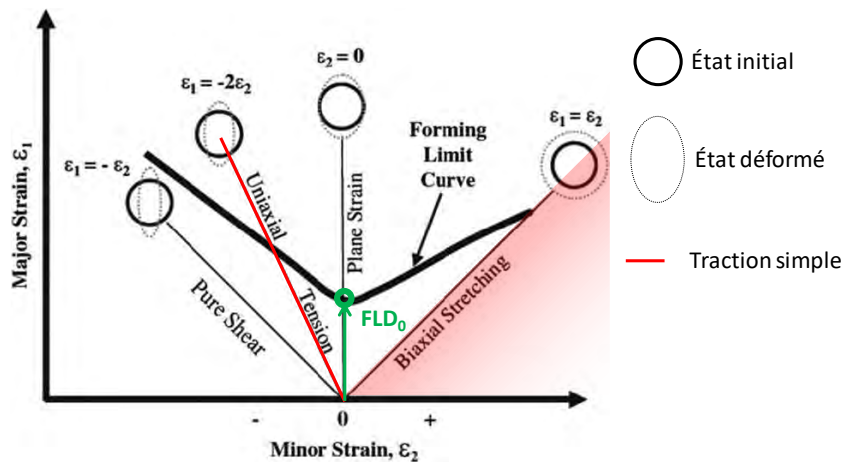


Figure I-72 : Diagramme des déformations [92]

Pour la déformation plane ( $\varepsilon_2 = 0$ ), la tôle s'amincit et il n'y a pas de striction. Les éprouvettes sont de type large, Figure I-73.

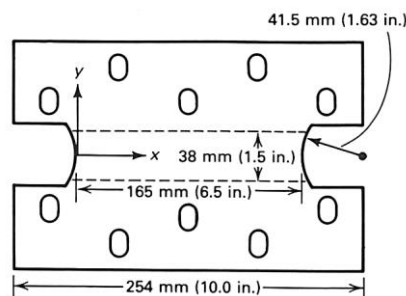


Figure I-73 : Epreuve de traction large

Comme il n'y a pas de variation de largeur et que le volume de matière se conserve, l'épaisseur varie exactement à l'inverse de la longueur et  $\varepsilon_1 = -\varepsilon_3$ . [92].

Le comportement des tôles est également influencé par la structure cristallographique du matériau. En effet, un CFC (Ni 201 et Alliage 600) n'aura pas la même capacité de déformation plastique qu'un CC (AISI 444) à cause du nombre différent de systèmes de glissement actifs. Le coefficient d'anisotropie plastique  $r$  est également lié à la texture cristallographique du métal [93]. Il se définit comme le rapport de la variation de largeur à la variation d'épaisseur durant un essai de traction, Équation I-1 [92].

Équation I-1 : Définition du coefficient d'anisotropie ou de Lankford [92]

$$r = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}$$

Ce coefficient, appelé aussi coefficient de Lankford [94], indique donc la tendance du métal à s'amincir ou à s'épaissir [92].

### 3.2. Spécificités des produits minces

Les produits minces présentent des propriétés mécaniques spécifiques qui sont plus ou moins exacerbées en fonction de divers paramètres matériau et des conditions de sollicitation mécanique. Il s'agit essentiellement :

- du nombre de grains dans l'épaisseur du feuillard,
- de l'épaisseur elle-même,
- de la présence de surfaces libres.

Les effets de ces différents paramètres ont été étudiés dans la littérature et tout particulièrement l'effet de la taille de grains sur la plasticité. Pour des tailles de grains supérieures à quelques microns, une diminution de la taille de grains entraîne un renforcement global, tel que modélisé par la relation d'Hall-Petch, Équation I-2 [95] [96].

Équation I-2 : Relation d'Hall-Petch [59]

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y \times d^{-1/2}$$

$\sigma_y$  correspond à la contrainte à partir de laquelle un matériau polycristallin se déforme de manière irréversible,  $\sigma_i$  à la contrainte critique de mise en mouvement des dislocations,  $d$  au diamètre du grain et  $k_y$  à une constante caractérisant la sensibilité à l'effet de la taille de grains [59]. Lorsque le polycristal obéit à cette loi, c'est l'espace laissé aux empilements de dislocations, multiplicateurs avérés des contraintes proportionnellement au nombre de dislocations empilées, qui contrôle la limite d'élasticité macroscopique. Plus le grain est gros, plus il est possible d'empiler un grand nombre de dislocations et par la même d'atteindre plus rapidement la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ). Pour une taille de grains inférieure à quelques microns, l'effet de la taille de grains semble parfois être atténué [97] ou franchement exacerbé pour des grains nanométriques. Dans ce dernier cas, le polycristal est assimilable à un réseau de cellules réduisant les chances d'émission de dislocations et de mouvement ainsi que la longueur des empilements. En revanche, lorsque le diamètre moyen des grains atteint quelques millimètres, le comportement du polycristal, s'il est texturé, peut se rapprocher du comportement d'un monocristal anisotrope car les joints de grains qui font obstacle au mouvement des dislocations sont très éloignés du cœur du grain.

Les effets de réduction d'**épaisseur** sur des polycristaux jusqu'à quelques dizaines de microns induisent une diminution globale de la déformation à rupture via la localisation de la déformation due à l'échappement des dislocations par les surfaces libres et par la même à la diminution de l'écrouissage [98] [99] [100], de la contrainte à rupture [98] [99] et de la contrainte d'écoulement [101] [102]. Une modification dans les mécanismes de rupture est probablement due au changement de déformation plane à contrainte plane pour des éprouvettes plates, Figure I-74 et Figure I-75 [98].



Figure I-74 : Striction sur tôle mince, contrainte plane [92]



Figure I-75 : Striction sur tôle épaisse, déformation plane [92]

Pour des polycristaux revêtus ou des échantillons avec des épaisseurs inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , ces effets semblent s'inverser conduisant alors à une augmentation de la contrainte avec une diminution de l'épaisseur, la fuite des dislocations est empêchée [103] [104] [105] [106] [107] [108].

Les effets des **surfaces libres** sur les propriétés mécaniques des monocristaux ont été largement étudiés au travers d'essais mécaniques et d'analyses MET (Microscopie Electronique en Transmission) [109] [110] [111] [112] [113] [114] [115]. Ces études tendent à montrer un effet adoucissant de la surface. Mughrabi [115] a reporté un facteur de 2,5 entre la densité de dislocations proche de la surface libre et à cœur dans le cas d'un monocristal de cuivre. La structure de déformation à proximité des surfaces libres est adoucie, à cause de la fuite des dislocations, comparativement à la structure de déformation à cœur, avec un enchevêtrement de dislocations, qui in fine porte la majorité du chargement appliqué au feuillard. En conséquence, la contrainte d'écoulement macroscopique s'en trouve bien entendu réduite. Pour les

polycristaux, malgré le faible nombre d'études [116] [117], les effets des surfaces libres sont similaires à ceux observés pour les monocristaux orientés selon un système de glissement simple. Pour les monocristaux orientés selon plusieurs systèmes de glissement, les effets de surface semblent disparaître [116]. En revanche, la question se pose pour les alliages durcis par précipitation. En effet, suivant la taille et la fraction volumique de précipités durcissants, une localisation du glissement due au cisaillement des précipités peut être attendue, accompagnée d'un échappement précoce des dislocations par les surfaces libres. En revanche, lorsque la taille des précipités est suffisante pour activer les mécanismes de contournement, des interactions entre les dislocations sont possibles et évitent une fuite trop précoce des dislocations par les surfaces libres.

L'effet du **rapport  $t/d$**  (épaisseur sur taille de grains) a d'abord été souligné dans les années 60 par Armstrong [118] et Thomson [119]. Depuis les années 70, plusieurs études sur l'aluminium et le cuivre ont montré que les propriétés mécaniques des polycristaux sont modifiées par une diminution du nombre de grains dans l'épaisseur en-dessous d'une valeur critique. Cette dernière semble dépendre de l'énergie de défaut d'empilement et de la taille de grains [120]. La principale caractéristique est une diminution de la contrainte d'écoulement pour les échantillons présentant un faible rapport  $t/d$ . Il a également été reporté que le rapport critique  $t/d$  pour un nickel de haute pureté dépend du taux de déformation et que les coefficients de Hall-Petch sont modifiés lorsque le rapport  $t/d$  est inférieur à une valeur critique [121]. D'un point de vue industriel, plusieurs études ont été menées sur des alliages industriels afin d'investiguer l'effet du rapport  $t/d$  sur la transformation du matériau [101] [122] [123] [124] [125]. Une modification des propriétés mécaniques et une diminution de la formabilité des tôles métalliques minces ont été reportées pour une diminution du rapport  $t/d$ . Plus récemment, Keller et al. [126] ont démontré que pour des matériaux laminés avec des épaisseurs de plus en plus faibles, les modifications des propriétés mécaniques sont causées par la diminution du nombre de grains dans l'épaisseur. La Figure I-76 montre, à titre d'exemple, que la contrainte d'écoulement est indépendante de l'épaisseur tant que le ratio entre l'épaisseur et le nombre de grains est supérieur à quatre. En deçà de cette valeur, la contrainte d'écoulement est réduite mais se stabilise lorsque le rapport  $t/d$  est inférieur à 1. Ces résultats confirment la présence de mécanismes antagonistes probablement liés à des fractions volumiques de grains réagissant suivant l'un ou l'autre des mécanismes de déformation propres au volume ou propres aux surfaces libres. Cet antagonisme s'exprime pleinement dans la transition entre les deux rapports  $t/d$  de 1 à 4.

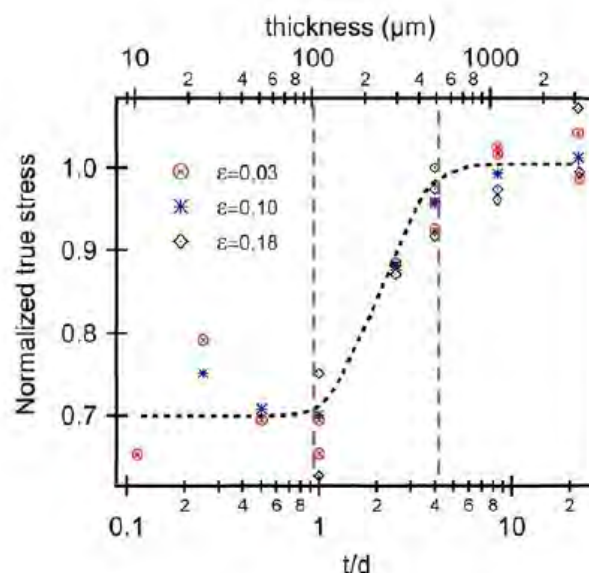


Figure I-76 : Transition d'échelle liée à l'épaisseur d'une éprouvette de nickel pur pour une taille moyenne des grains de 100  $\mu\text{m}$  [126]

Le comportement mécanique peut alors être divisé en 3 domaines, les échantillons contenant plus de quatre grains dans l'épaisseur sont considérés comme des polycristaux, indépendamment de l'épaisseur. Les échantillons possédant moins de quatre grains dans l'épaisseur, avec un rapport  $t/d$  compris entre 1 et 4,



sont considérés comme des multicristaux. En revanche, si le rapport  $t/d$  est inférieur à 1, il s'agit de cristaux quasi-uniques ou polycristal plan. Le comportement mécanique est alors fortement modifié, pouvant expliquer ces difficultés de mise en forme. Ces résultats sont présentés en 3D sur la Figure I-77 [126].

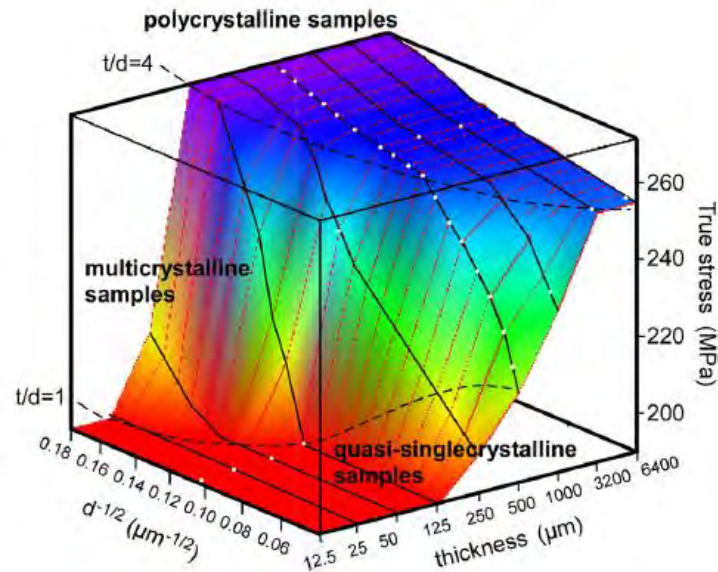


Figure I-77 : Représentation 3D des différents domaines de comportement en fonction de la taille de grains et de l'épaisseur de l'éprouvette [126]

Les surfaces libres lorsqu'elles sont recouvertes d'un film d'oxydes, par exemple, ne permettent plus la fuite des dislocations. Dans ce cas, un renforcement similaire à un effet composite est constaté améliorant même la tenue à haute température du feuillard.



### Synthèse du chapitre

Le brasage est donc un procédé complexe multi-physique, multi-matériaux et multi-échelle. Différents phénomènes physiques se mettent en place comme le mouillage, l'étalement, la capillarité, l'interdiffusion et l'érosion. De plus, un grand nombre de paramètres influe sur sa réussite comme le choix des matériaux, la température de brasage, le temps passé à cette température, les vitesses de refroidissement, l'épaisseur initiale de brasure, l'état de surface des pièces à assembler, la charge appliquée pendant le brasage, l'atmosphère de brasage et les traitements thermiques de diffusion post-brasage. L'utilisation de produits minces de différents matériaux ajoute une difficulté supplémentaire car ils possèdent des propriétés spécifiques. Les traitements thermiques à haute température ne sont pas sans conséquences sur leurs états métallurgiques et mécaniques. De plus, les interactions entre le métal d'apport et les différents métaux de base conduisent à la formation d'un nouveau matériau possédant ses propres propriétés. Il n'y a pas de choix unique et des compromis sont indispensables afin d'assurer à la fois une résistance mécanique suffisante, une bonne tenue en température et à la corrosion. L'importance de maîtriser à la fois le comportement du métal d'apport, des métaux de base et de l'assemblage est donc primordial.

## Références

- [1] AS. L. Les techniques de l'orfèvrerie. *Wordpress (consulté le 28/08/2015)*.
- [2] A.-R. Duval, C. Eluere, L. Hurtel, and F. Tallon. La Pendeloque au chien de Suse, Etude en laboratoire d'une brasure antique. *Revue du Louvre*, 3:176–179, 1987.
- [3] I. Amato, F. Baudrocco, and M. Ravizza. Spreading and aggressive effects by nickel-base brazing filler metals on the alloy 718. *Welding Research Supplement*, 6:341s–345s, 1972.
- [4] X.P. Zhang and Y.W. Shi. A dissolution model of base metal in liquid brazing filler metal during high temperature brazing. *Scripta Materialia*, 50:1003–1006, 2004.
- [5] S.K. Tung, L.C. Lim, and M.O. Lai. Solidification phenomena in nickel base brazes containing boron and silicon. *Scripta Materialia*, 34(5):763–769, 1996.
- [6] Oerlikon Metco. An introduction to brazing. *Issue 4*. [https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon\\_BRO-0010.4\\_Introduction\\_to\\_Brazing\\_EN.pdf&download=1](https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0010.4_Introduction_to_Brazing_EN.pdf&download=1) (consulté le 30/01/2015), pages 1–24, 2014.
- [7] E. Lugscheider, K. Klöhn, and R. Lison. Strength of high temperature brazed joints - Influence of brazing parameters. *Welding Research Supplement*, 10:296s–300s, 1979.
- [8] D. Turner. *Evolution microstructurale des joints brasés sur l'Inconel 718 avec les alliages BNi-2 et Palnico 36M*. PhD thesis, Ecole de technologie supérieure, Université du Québec, Montréal, Décembre 2005.
- [9] S.K. Tung, L.C. Lim, and M.O. Lai. Microstructural evolution and control in BNi-4 brazed joints of Nickel 270. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(8):1253–1259, 1995.
- [10] B. Zorc and L. Kosec. Comparison of brazed joints made with BNi-1 and BNi-7 nickel-base brazing alloys. *Revista de Metallurgia*, 36:100–107, 2000.
- [11] A. Rabinkin. Brazing with (NiCoCr)-B-Si amorphous brazing filler metals: alloys, processing, joint structure, properties, applications. *Science and Technology of Welding and Joining*, 9(3):181–199, 2004.
- [12] T. Hartmann and D. Nuetzel. New amorphous brazing foils for exhaust gas application. *Proceedings on the 4th International Brazing and Soldering Conference. April 26-29, Orlando, Florida, USA*, pages 110–117, 2009.
- [13] X. Wu, R.S. Chandel, H. Li, H. P. Seow, and S. Wu. Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni-Cr-Si-B amorphous foil. *Journal of Material Processing Technology*, 104:34–43, 2000.
- [14] E. Lugscheider and K.-D. Partz. High temperature brazing of stainless steel with nickel base filler metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7. *Welding Research Supplement*, 6:160s–164s, 1983.
- [15] I. Tuah-Poku, M. Dollar, and T. B. Massalski. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. *Metallurgical Transactions A*, 19(A):675–686, 1988.
- [16] J. Ruiz-Vargas, N. Siredey-Schwaller, P. Bocher, and A. Hazotte. First melting stages during isothermal brazing, of Ni/BNi-2 couples. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(12):2074 – 2080, 2013.
- [17] J. Ruiz-Vargas, N. Siredey-Schwaller, N. Gey, P. Bocher, and A. Hazotte. Microstructure development during isothermal brazing of Ni/BNi-2 couples. *Journal of Materials Processing Technology*, 213:20–29, 2013.
- [18] X. Yuan, M.B. Kim, and C.Y. Kang. Characterization of transient-liquid-phase-bonded joints in a duplex stainless steel with a Ni-Cr-B insert alloy. *Materials Characterization*, 60:1286–1297, 2009.

- [19] K. Nishimoto, K. Saida, D. Kim, S. Asai, Y. Furukawa, and Y. Nakao. Bonding phenomena and joint properties of transient liquid phase bonding of Ni-base single crystal superalloys. *Welding in the World*, 41:121–131, 1998.
- [20] K. Nishimoto, K. Saida, D. Kim, S. Asai, Y. Furukawa, and Y. Nakao. Transient liquid phase bonding of Ni-base single crystal superalloy, CMSX-2. *The Iron and Steel Institute of Japan International*, 35(10):1298–1306, 1995.
- [21] Y. Miyazawa and T. Ariga. A study of the brazeability of nickel-base brazing filler metal foil for joining nickel base metal to mild steel base metal. *Welding Research Supplement*, 7:294s–300s, 1993.
- [22] W. Wang, S. Zhang, and X. He. Diffusion of boron in alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(4):1693–1699, 1995.
- [23] J. Kucera, A. Buchal, A. Rek, and K. Stransky. Redistribution of boron in the vicinity of Ni-B brazed joints. *Kovove Materialy*, 22(3):250–262, 1984.
- [24] L. Karlsson and H. Norden. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel - IV. Precipitation behaviour and distribution of elements at grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 36(1):35–48, 1988.
- [25] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, and P.J. Spencer. *Materials thermochemistry*. Oxford : Pergamon Press, 1993.
- [26] L. Karlsson and H. Norden. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel - II. Fine scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36(1):13–24, 1988.
- [27] L. Karlsson and H. Norden. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel - I. Large scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36(1):1–12, 1988.
- [28] A. Rabinkin, E. Wenski, and A. Ribaudo. Brazing stainless steel using a new MBF-series of Ni-Cr-B-Si amorphous brazing foils. *Welding Research Supplement*, 2:66s–75s, 1998.
- [29] L. Heikinheimo and W. Miglietti. Brazing of Co-based superalloy gas turbine vanes using novel amorphous filler metals 2000. *Proceedings of the International Brazing and Soldering Conference, Albuquerque AWS/ASM*, pages 468–475, 2000.
- [30] L. Heikinheimo, W. Miglietti, J. Kipnis, E. Leone, and A. Rabinkin. Brazing of Co and Ni base superalloys using new amorphous brazing filler metal 2001. *Proceedings in conference LOT01, Aachen, DVS*, pages 468–475, 2001.
- [31] E. Lugscheider, Th. Schittny, and E. Halmoy. Metallurgical aspects of additive-aided wide-clearance brazing with nickel-base filler metals. *Welding Research Supplement*, 1:9s–13s, 1989.
- [32] T. Venkateswaran, V. Xavier, D. Sivakumar, B. Pant, and G.D. Janaki Ram. Brazing of stainless steels using Cu-Ag-Mn-Zn braze filler: Studies on wettability, mechanical properties and, microstructural aspects. *Materials & Design*, 121:213–228, 2017.
- [33] S. Blairs and M. H. Abbasi. Correlation between surface tension and critical temperature of liquid metals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304:549–553, 2006.
- [34] A. Winiowski and R. Rozanski. Impact of tin and nickel on the brazing properties of silver filler metals and on the strength of brazed joint made of stainless steel. *Archives of metallurgy and materials*, 58(4):1007–1011, 2013.
- [35] A. Winiowski. Mechanical and structural properties of joints of stainless steel and titanium brazed with silver filler metals containing tin. *Archives of metallurgy and materials*, 55(4):991–1000, 2010.

- [36] Y. Zheng, N. Li, J. Yan, and Y. Cao. The microstructure and mechanical properties of 1Cr17Ni2/QA17 brazed joints using Cu-Mn-Ni-Ag brazing alloy. *Materials Science and Engineering A*, 661:25–31, 2016.
- [37] W. Jiang, J. Gong, and S.T. Tu. Effect of brazing temperature on tensile strength and microstructure for a stainless steel plate-fin structure. *Materials and Design*, 32:736–742, 2011.
- [38] T. Hartmann and D. Nuetzel. Nickel-chromium-based amorphous brazing foils for continuous furnace brazing of stainless steel. *Proceedings on the 9th International Conference of Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. DVS-Berichte 263. June 15-16, Aachen, Germany*, pages 42–47, 2010.
- [39] X. Yuan, C.Y. Kang, and M.B. Kim. Microstructure and XRD analysis of brazing joint for duplex stainless steel using a Ni-Si-B filler metal. *Materials Characterization*, 60:923–931, 2009.
- [40] E. Lugscheider, K.-D. Partz, and R. Lison. Thermal and metallurgical influences on AISI 316 and Inconel 625 by high temperature brazing with nickel base filler metals. *Welding Research Supplement*, 10:329s–333s, 1982.
- [41] E. Lugscheider and H. Krappitz. The influence of brazing conditions on the impact strength on high-temperature brazed joints. *Welding Research Supplement*, 3:261s–267s, 1986.
- [42] B. Grushko and B.Z. Weiss. Structure of vacuum brazed BNi-5 joint of Inconel 718. *Metallurgical Transactions A*, 15:609–620, 1984.
- [43] W. Miglietti. Correlation between microstructure and mechanical properties of diffusion brazed MAR-M 247. *The American Society of Mechanical Engineers. International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Cincinnati, Ohio, May 24-27*, (Paper No. 93-GT-295), 1993.
- [44] Y. Miyazawa, T. Nanjyo, Y. Miyamoto, T. Ariga, and J. Inoe. Brazing of stainless steel by nickel base brazing filler metals. *Proceedings of the International Brazing and Soldering Conference, Albuquerque AWS/ASM*, pages 147–152, 2000.
- [45] O.A Ojo, N. L. Richards, and M.C. Charturvedi. Effect of gap size and process parameters on diffusion brazing of Inconel 738. *Science and Technology of Welding and Joining*, 9(3):209–220, 2004.
- [46] W. Jiang, J. Gong, and S.T. Tu. A study of the effect of filler metal thickness on tensile strength for a stainless steel plate-fin structure by experiment and finite element method. *Materials and Design*, 31:2387–2396, 2010.
- [47] A. Rabinkin. Optimization of brazing technology, structural integrity, and performance of multi-channeled, three dimensional metallic structure. *Proceedings of the International Brazing and Soldering Conference, Albuquerque AWS/ASM*, pages 437–444, 2000.
- [48] M.S. Yeh and T.H. Chuang. Effect of applied pressure on the brazing of superplastic Inconel 718 superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A:1367–1376, 1997.
- [49] A. Rabinkin and S. Pounds. Effects of load on brazing with METGLAS MBF-2005 filler metal. *Welding Journal*, 67(5):33–43, 1988.
- [50] A. Rabinkin and P. Murzyn. In *Abstracts on the 18th International American Welding Society Brazing Conference, Chicago*, pages 265–266, 1987.
- [51] A. Rabinkin. New application for rapidly solidified brazing foils. *Welding Journal*, 10(68):39–46, 1989.
- [52] American Welding Society. *Manuel du brasage fort*. Publications de la soudure autogène. 3ème édition. Lavoisier, 1975.
- [53] P. Blanchard. Alliages de nickel résistant à la corrosion humide. *Techniques de l'ingénieur*, m500:1–19, 1996.

- [54] Special Metals. Nickel 200 & 201. <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/nickel-duranickel/nickel-200-201.pdf> (consulté le 06/10/2017).
- [55] P. Houlle. Résistance à la corrosion aqueuse des alliages de nickel. *Techniques de l'ingénieur*, cor312:1–19, 2015.
- [56] F.C. Campbell. *Elements of metallurgy and engineering alloys*. American Society for Metals International, 2008.
- [57] Special Metals. INCONEL alloy 600. <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf> (consulté le 18/10/2017).
- [58] Special Metals. INCONEL alloy 625. <https://f.nordiskemedier.dk/2yu209juqbdw0xca.pdf> (consulté le 18/10/2017).
- [59] J. Barralis and G. Maeder. Précis de Métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation. *Nathan*, 2005.
- [60] Y.S. Sato, P. Arkom, H. Kokawa, T.W. Nelson, and R.J. Steel. Effect of microstructure on properties of friction stir welded Inconel Alloy 600. *Materials Science and Engineering*, 477:250–258, 2008.
- [61] M.D. Mathew, P. Parameswaran, and K.B.S. Rao. Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep. *Materials Characterization*, 59:508–513, 2008.
- [62] C. Vernot-Loyer and F. Cortial. Influence of heat treatments on microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of Alloy 625 forged rod. *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*. Edward A. Loria. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 409–422, 1991.
- [63] R. Rodriguez, R.W. Hayes, P.B. Berbon, and E.J. Lavernia. Tensile and creep behavior of cryomilled Inco 625. *Acta Materialia*, 51:911–929, 2003.
- [64] L. E. Shoemaker. Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications. *Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*. Edward A. Loria. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 409–418, 2005.
- [65] I. Wilson and M. Burke. The effect of microstructure on the SCC behavior of Alloy 718. *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*. Edward A. Loria. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 681–693, 1991.
- [66] H.L. Eiselstein and D.J. Tillack. The invention and definition of Alloy 625. *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*. Edward A. Loria. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 1–14, 1991.
- [67] F. Rhines and P. Wray. Investigation of the intermediate temperature ductility minimum in metals. *Transactions of the American Society for Metals*, 54:117–128, 1961.
- [68] S. Perusin. *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. PhD thesis, INP Toulouse, 2004.
- [69] C. Bieber and R. Decker. The melting of malleable nickel and nickel alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 221:629–636, 1961.
- [70] R.H. Bricknell and D.A. Woodford. The mechanism of cavity formation during high temperature oxydation of nickel. *Acta Metallurgica*, 30:257–264, 1982.

- [71] S.S.M Tavares, J.A. De Souza, L.F.G. Herculano, H.F.G. De Abreu, and C.M. De Souza. Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 °C to 800 °C range. *Materials Characterization*, 59(2):112–116, 2008.
- [72] P. Soullignac, P. Bonnefois, and E. Soutif. Chaudronnerie en aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, bm6570:1–27, 2007.
- [73] M. Colombié. Aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, m320a:1–67, 1991.
- [74] A.C.T.M Van Zwieten and J.H. Bulloch. Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels. A brief review. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, pages 1–31, 1993.
- [75] P.-J. Cunat. Aciers inoxydables - fabrication. *Techniques de l'ingénieur*, m4543:1–23, 2000.
- [76] H.F.G. De Abreu, A.D.S. Bruno, S.S.M. Tavares, R.P. Santos, and S.S. Carvalho. Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on an AISI 444 ferritic stainless steel. *Materials Characterization*, 57(4-5):342–347, 2006.
- [77] A. Kozłowski. Données numériques sur les aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, m323:1–50, 1997.
- [78] Aciers inoxydables - Partie 1 : Liste des aciers inoxydables NF EN 10088-1 AFNOR, 2014.
- [79] P.J. Grobner. The 885 °F (475 °C) embrittlement of ferritic stainless steel. *Metallurgical Transactions*, 4:251–260, 1973.
- [80] J.R. Davis. ASM Specialty Handbook - Stainless Steel. 1994.
- [81] H. Sassoulas. Traitements thermiques des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, m1155:1–26, 1997.
- [82] V. Kuzucu, M. Aksoy, M.H. Korkut, and M.M Yildirim. The effect of niobium on the microstructure of ferritic stainless steel. *Materials Science and Engineering*, A(230):75–80, 1997.
- [83] C.C. Silva, J.P. Farias, H.C. Miranda, R.F. Guimaraes, J.W.A. Menezes, and M.A.M. Neto. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. *Materials Characterization*, 59(5):528–533, 2008.
- [84] J.A. Souza, H.F.G. Abreu, A.M. Nascimento, J.A.C. de Paiva, P. de Lima-Neto, and S.S.M. Tavares. Effects of low-temperature aging on AISI 444 steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14(3):367–372, 2005.
- [85] J. Hugues. *Vieillissement thermomécaniques d'un acier inoxydable martensitique à durcissement structural*. PhD thesis, INP Toulouse, 2014.
- [86] Y. Uematsu, M. Akita, M. Nakajima, and K. Tokaji. Effect of temperature on high cycle fatigue behaviour in 18Cr-2Mo ferritic stainless steel. *International Journal of Fatigue*, 30(4):642–648, 2008.
- [87] S. Atamert and J.E. King. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steel. *Journal of Materials Science Letters*, 12:1144–1147, 1993.
- [88] T. Yamagishi, M. Akita, M. Nakajima, Y. Uematsu, and K. Tokaji. Effect of sigma-phase embrittlement on fatigue behaviour in high-chromium ferritic stainless steel. *Procedia Engineering*, 2(1):275–281, 2010.
- [89] E. Folkhard. *Welding metallurgy of stainless steels*. New-York: Sping Verlag Wien, 1988.
- [90] S. Kou. *Welding metallurgy*. New-York: John Wiley & Sons, 1987.



- [91] H. Sassoulas. Traitements thermiques des aciers inoxydables. Guide de choix. *Techniques de l'ingénieur*, m1160:1–11, 1997.
- [92] A. Col. Emboutissage des tôles - Importance des modes de déformation. *Techniques de l'ingénieur*, bm7510:1–20, 2002.
- [93] A. Col. Emboutissage des tôles - Aspect mécanique. *Techniques de l'ingénieur*, m3181:1–10, 2002.
- [94] W.T. Lankford, J.R. Low, and M. Gensamer. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Metals Technology, TP n°2. page 138, 1947.
- [95] E.O. Hall. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Physical Society of London*, 64:p. 747–753, 1951.
- [96] N.J. Petch. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 174:25–28, 1953.
- [97] P. Janssen, T. de Keijser, and M.G.D Geers. An experimental assessment of grain size effect in the uniaxial straining of thin Al sheet with a few grains across the thickness. *Material Sciences and Engineering*, A(419):238–248, 2006.
- [98] B. Weiss, V. Groger, G. Khatibi, A. Kotas, P. Zimprich, R. Stickler, and B. Zagar. Characterization of mechanical, thermal properties of thin Cu foils and wires. *Sensors and Actuators*, A(99):172–182, 2002.
- [99] M. Klein, A. Hadrboletz, B. Weiss, and G. Khatibi. The size effect on the stress-strain, fatigue, fracture properties of thin metallic foils. *Material Sciences and Engineering*, pages 924–928, 2001.
- [100] G. Simons, C. Weippert, J. Dual, and J. Villain. Size effects in tensile testing of thin cold roller and annealed Cu foils. *Material Sciences and Engineering*, A(416):290–299, 2006.
- [101] J. Michel and P. Picart. Size effets on the constitutive behaviour for brass in sheet metal forming. *Journal of Materials Processing Technology*, (141):439–446, 2003.
- [102] J. Stolken and A. Evans. A microbend test method for measuring the plasticity length scale. *Acta Materialia*, (46):5109–5115, 1998.
- [103] R. Venkatraman and J.C. Bravman. Separation of film thickness and grain boundary strengthening effects in Al thin films on Si. *Materials Research Society*, 7(8):2040–2048, 1992.
- [104] D. Kiener, M. Rester, S. Scheriau, B. Yang, R. Pippan, and G. Dehm. Influence of external and internal length scale on the flow stress of copper. *Materials Research*, 98(11):1047–1053, 2007.
- [105] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, and R. Pippan. A further step towards an understanding of size-dependant crystal plasticity: in situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Materialia*, 56:580–592, 2008.
- [106] D. Dimiduk, M. Uchic, and T. Parthasarathy. Size-affected single slip behaviour of pure nickel microscrytals. *Acta Materialia*, 53:4065–4077, 2005.
- [107] H.D. Espinosa, M. Panico, S. Berbenni, and K.W. Schwartz. Discrete dislocation dynamics simulation to interpret plasticity size and surface effects in freestanding FCC thin films. *International Journal of Plasticity*, 22:2091–2117, 2006.
- [108] A.K. Nair, E. Parker, P. Gaudreau, D. Karkaz, and R.D. Kriz. Size effects in indentation response of thin films at the nanoscale. A molecular dynamics study. *International Journal of Plasticity*, 24:2016–2031, 2008.
- [109] J. Fourie. The flow stress gradient between the surface, centre of deformed copper single crystals. *Philosophical Magazine*, 17:735–756, 1967.

- [110] J. Fourie. Sub-surface dislocation structure of deformed copper. *Philosophical Magazine*, 21:977–985, 1970.
- [111] J. Fourie. Surface, size effects in unloading yield point. *Philosophical Magazine*, 22:923–929, 1970.
- [112] J. Fourie. The soft-surface effect in deformed alpha-phase Cu-5,8 at% Al. *Acta Metallurgica*, 20:1291–1296, 1972.
- [113] J. Fourie. The soft-surface effect in plastically deformed aluminium. *South African Journal of Physics*, 3:67–72, 1980.
- [114] H. Mughrabi. Investigation of plastically deformed copper single crystal in the stress applied state. *Physical Status Solidi*, 39:317–327, 1970.
- [115] H. Mughrabi. Some consequences of surface, size effects in plastically deformed copper single crystals. *Physical Status Solidi*, 44:391–402, 1971.
- [116] J. Fourie. Soft surface effect in copper single crystals oriented for multiple glide and in polycrystalline copper. In *Proceedings of the 7th International Conference on the Strength of Metals and Alloys*, Pergamon Press, pages 99–104, 1986.
- [117] C Keller, E. Hug, R. Retoux, and X. Feaugas. TEM study of dislocation patterns in near-surface and core regions of deformed nickel polycrystals with few grain across the cross section. *Mechanics of Materials*, 42(1):44–54, 2010.
- [118] R. Amstrong. On the size effects in polycrystal plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 9:196–199, 1961.
- [119] A. Thompson. Use of non-polycrystal specimens in mechanical behavior tests. *Scripta Metallurgica*, 8:145–148, 1973.
- [120] S. Miyazaki, S. Shibata, and K. Fujita. Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain size. *Acta Metallurgica*, 27:855–862, 1979.
- [121] C. Keller and E. Hug. Hall-Petch behaviour of Ni polycrystals with a few grains per thickness. *Materials Letters*, 62((10-11)):1718–1720, 2008.
- [122] T. Kals and R. Eckstein. Miniaturization in sheet metal working. *Journal of Material Processing Technology*, 103:95–101, 2000.
- [123] L. Raulea, A. Goijaerts, L. Govaert, and F. Baaijens. Size effects in the processing of thin metal sheets. *Journal of Material Processing Technology*, 115:44–48, 2001.
- [124] J. Gau, C. Principe, and J. Wang. An experimental study on size effects on flow stress and formability of aluminium and brass microforming. *Journal of Material Processing Technology*, 184:42–46, 2007.
- [125] C. Keller, E. Hug, and M. Rachik. Influence of the number of grain per thickness on strain hardening and process of nickel polycrystals. *Steel Research International*, 2:176–182, 2008.
- [126] C. Keller, E. Hug, and X. Faugeas. Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel. *International Journal of Plasticity*, 27:635–654, 2011.



## Chapitre II : Techniques expérimentales

Comme vu dans le chapitre précédent, le brasage est un procédé complexe où de nombreux paramètres rentrent en compte et où il est nécessaire de faire des compromis. L'étude s'articule alors autour du métal d'apport, des différents métaux de base et des ensembles brasés. Une des difficultés principales dans cette étude réside dans le fait qu'il s'agit de produits minces, présentant une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  maximum pour les plaques de séparation. Afin de mieux appréhender l'ensemble des phénomènes se produisant pendant le brasage et de comprendre le procédé, différentes techniques expérimentales ont été mises en œuvre. Les informations recueillies à l'issue des caractérisations métallurgiques et mécaniques réalisées à différentes échelles permettent d'identifier les différentes composantes impliquées dans le procédé et d'en évaluer l'impact sur la qualité de l'assemblage final de la structure.

### 1. Caractérisations microstructurales et métallurgiques

Le mode opératoire pour préparer les échantillons est une étape clé pour la caractérisation métallurgique. Les échantillons massifs, comme les billes de brasure, ont été enrobés à chaud avec de la résine phénolique qui possède un faible retrait. Les échantillons non massifs, minces, poreux ou en poudre, ont, quant à eux, été enrobés à froid grâce à une résine époxy associée à un durcisseur. Les échantillons ont ensuite été polis manuellement ou bien automatiquement au papier SiC, du grade 600 ou 1200 au grade 4000. Lorsque le polissage est réalisé manuellement, la vitesse de polissage est fixée à 150 tr/min avec des temps de polissage d'environ 2 minutes par papier. Les échantillons sont pivotés de 90° entre chaque papier afin d'éliminer les traces de polissage précédentes. Le polissage automatique présente l'avantage de pouvoir contrôler la force appliquée sur l'échantillon. Cette dernière est fixée à 15 N avec une vitesse de rotation de 300 tr/min et 2 minutes par papier de polissage. La finition est réalisée grâce à des draps imprégnés de suspension diamantée de 3  $\mu\text{m}$  puis de 1  $\mu\text{m}$  pour obtenir un polissage dit « miroir ». Entre chaque étape, les échantillons sont soigneusement nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultra-sons et séchés à l'air chaud. Cette préparation de surface permet par la suite la réalisation d'attaque chimique révélant la microstructure des échantillons. La solution d'attaque utilisée est le réactif de Marble, particulièrement efficace sur les matériaux base nickel et base fer. Il se compose de 20 mL d'acide chlorhydrique, de 4 g de sulfate de cuivre et de 20 mL d'eau. La durée de l'attaque est d'environ 10 secondes à température ambiante. Les observations métallographiques ont été réalisées à l'aide d'un **microscope optique** Nikon Eclipse MA200.

Les analyses de microstructure ont été complétées par des **analyses chimiques**, notamment pour les échantillons de brasure. Le but était de connaître l'évolution de la composition chimique des différents lots de brasure à l'état de réception et au cours des différentes étapes du procédé. La composition chimique de la brasure a alors été définie à l'état initial, c'est-à-dire sous forme de poudre, mais aussi après un cycle de brasage dans l'enceinte où sont réalisés les traitements industriels. Les analyses dans le four de brasage industriel permettent de définir l'effet de l'atmosphère de brasage sur l'évolution de la composition chimique de la brasure. Les différents éléments chimiques ont été quantifiés selon deux méthodes différentes : l'**InfraRouge (IR)** et la **Spectrométrie d'Emission Atomique avec Plasma Couplé par Induction** ou Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Ces analyses ont été effectuées par Analytice, société de service analytique. Pour les analyses, 10 g d'échantillon sont nécessaires et les résultats correspondent à une moyenne de deux prises d'essais indépendantes. La spectroscopie infrarouge permet d'identifier et de doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon grâce aux radiations électromagnétiques. Deux plages sont alors disponibles : le proche et le moyen infrarouge. Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il est utilisé comme moyen d'analyse quantitative. En revanche, le domaine du moyen infrarouge est, quant à lui, plus riche en informations sur la structure des composés. Cette méthode a permis de quantifier les éléments atomiques comme le carbone, l'oxygène et l'azote. La spectrométrie d'émission plasma résulte du couplage entre un plasma d'argon induit par haute fréquence et un spectromètre. Elle permet de réaliser des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique, méthode de dosage des éléments qui repose sur l'étude optique des radiations émises par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé. L'utilisation d'un plasma permet de générer des températures très élevées et donc de dissocier les échantillons en leurs éléments constitutifs. Cette méthode, extrêmement souple, permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments chimiques pour des échantillons très variés. Cette technique multi-éléments peut être qualitative mais est surtout employée pour des analyses quantitatives. Elle a permis d'évaluer la teneur des échantillons en manganèse, en silicium, en cuivre, en bore, en phosphore, en

chrome, en calcium, en cobalt, en fer, en molybdène, en sélénium et en tungstène. Le nickel est ensuite obtenu par différence [1] [2] [3] [4] [5].

Le comportement de la brasure seule et de la brasure enrichie en nickel a également été étudié en **Analyse Thermique Différentielle (ATD)**. Le moyen d'essais est une machine SETARAM SETSYS 16/18. L'analyse thermique se fait par mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence sous un flux de chaleur identique, en chauffage ou en refroidissement continu. Le schéma de principe est représenté sur la Figure II-1 [6] [7]. Cet appareil permet de réaliser des expérimentations à partir de la température ambiante jusqu'à 1650 °C maximum. Il est possible d'étudier l'effet de différents paramètres comme le lot de brasure, la granulométrie, la quantité de matière, les vitesses de chauffage et de refroidissement, le nombre de fusion/solidification, les conditions environnementales (sous 1 bar ou sous pression partielle d'argon) et la quantité d'éléments d'addition.

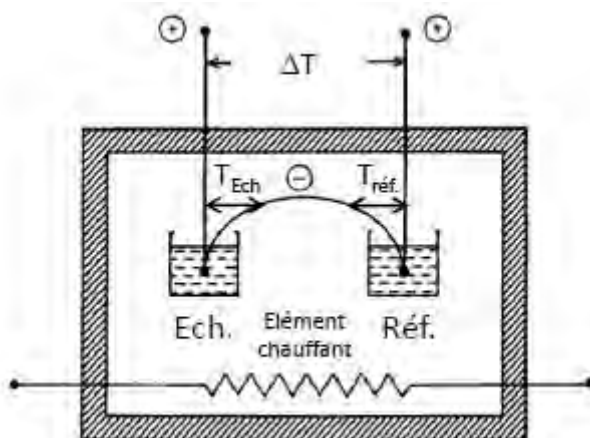


Figure II-1 : Montage expérimental ATD [8]

Les échantillons peuvent être massifs ou sous forme de poudre, leur taille doit être adaptée à celle du creuset, environ 4 mm de diamètre pour une hauteur de 1 cm. Pour les échantillons en poudre, il est préférable d'ajouter de la poudre d'alumine au-dessus de l'échantillon afin d'améliorer le contact entre les grains de poudre. La quantité maximale pour les échantillons en poudre était, dans cette étude, d'environ 260 mg. Les pesées ont été réalisées sur une balance de précision, modèle Sartorius ME215P avec une précision de  $\pm 0,02$  mg. Il est important d'avoir une quantité suffisante de matière afin que les variations de signal soient visibles. De plus, deux nettoyages de l'atmosphère de l'enceinte sont réalisés avant de lancer l'essai, en effectuant une mise sous vide puis en remplissant l'enceinte d'argon. Les essais sont ensuite réalisés sous 1 bar ou sous pression partielle d'argon fixée à 0,2 mbar. En outre, au moins deux fusions de l'échantillon sont réalisées à chaque fois afin d'avoir une meilleure homogénéité [9] et d'estimer une éventuelle perte d'éléments dont la tension de vapeur est élevée. Le pilotage et l'acquisition des données se font par ordinateur. Durant l'essai, toutes réactions exo- ou endothermiques de l'échantillon se manifestent sur le diagramme selon la représentation graphique sur la Figure II-2 [10].



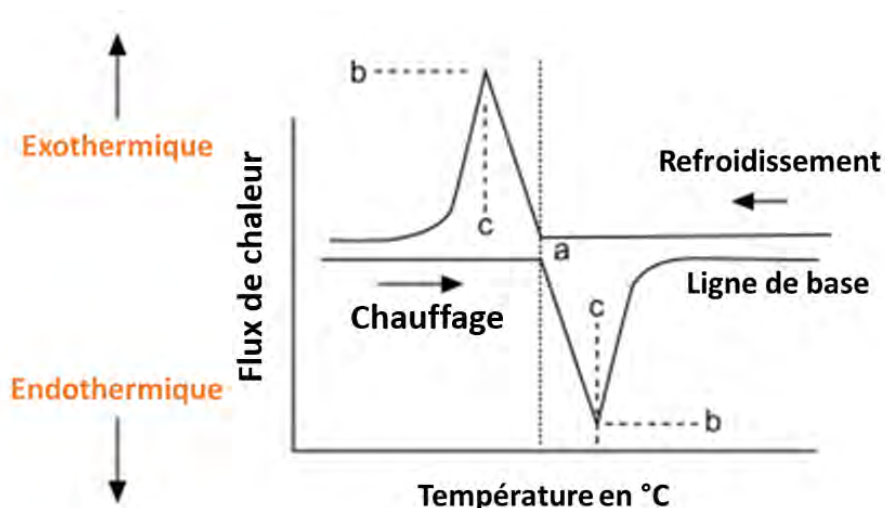


Figure II-2 : Schéma des signaux ATD pour un corps pur au chauffage puis au refroidissement [10]

Cet exemple représente une réaction endothermique et une réaction exothermique, respectivement pendant le chauffage et le refroidissement. Une réaction endothermique nécessite de l'énergie pour se produire, il peut par exemple s'agir de la fusion d'un échantillon, contrairement à une réaction exothermique qui libère de l'énergie, ce qui peut correspondre à la solidification d'un échantillon.

Afin d'obtenir les températures de fusion et de solidification, il faut tracer le flux de chaleur en fonction de la température en degrés. Trois températures de fusion et trois températures de solidification peuvent être définies. Tf1, Tf2, Tf3 et Ts1, Ts2 et Ts3 sont respectivement les trois températures de fusion et de solidification. Tf1 et Ts1 correspondent au moment où le signal quitte la ligne de base. Tf2 et Ts2 correspondent à l'intersection entre la ligne de base et la pente du pic. Enfin, Tf3 et Ts3 correspondent au sommet du pic. La Figure II-3 et la Figure II-4 permettent d'illustrer ces explications.

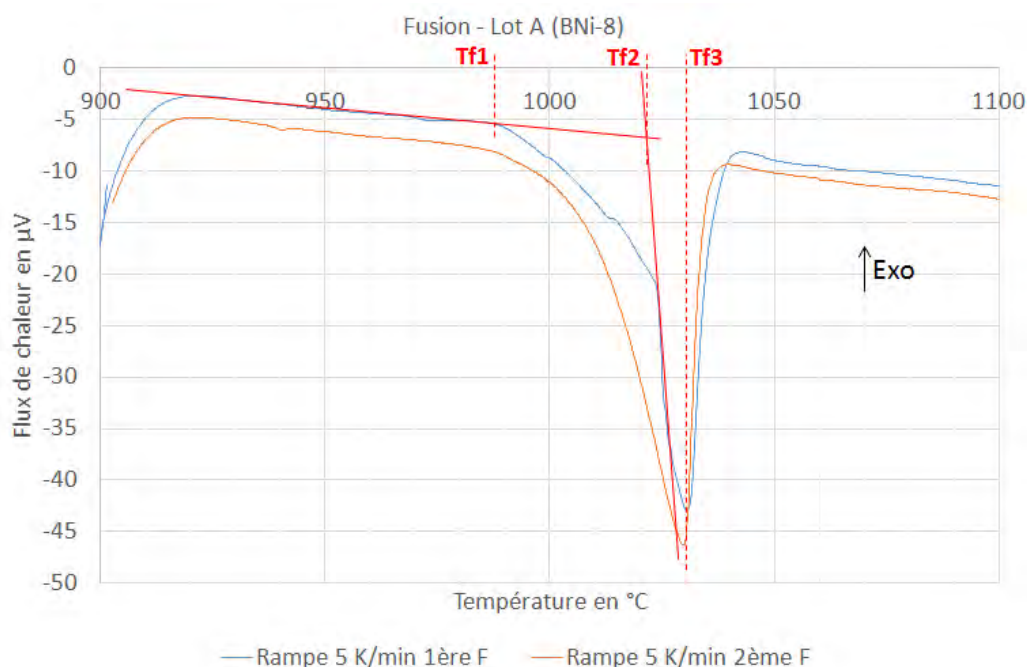


Figure II-3 : Courbes thermiques différentielles lors de la fusion avec la définition de Tf1, Tf2 et Tf3

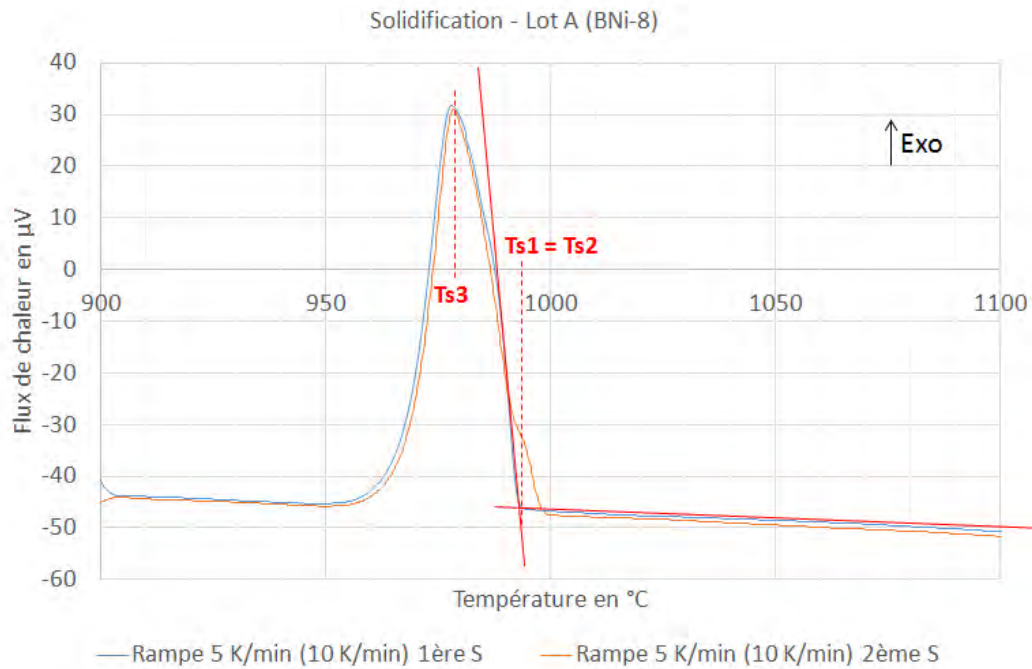


Figure II-4 : Courbes thermiques différentielles lors de la solidification avec la définition de Ts1, Ts2 et Ts3

Lorsqu'un pic unique est obtenu, la fusion et/ou la solidification sont totalement eutectiques. Cependant, dans certains cas, des épaulements voire de nouveaux pics sont présents en fin de fusion ou bien en début de solidification. L'existence de ces pics indique la présence d'autres phases en plus des phases eutectiques, appelées phases primaires ( $\phi_p$ ). Sur la Figure II-5, la quantité de ces phases exprimée en pourcentage peut être obtenue à partir de la surface du pic correspondant par rapport à la surface totale de la réaction exothermique.

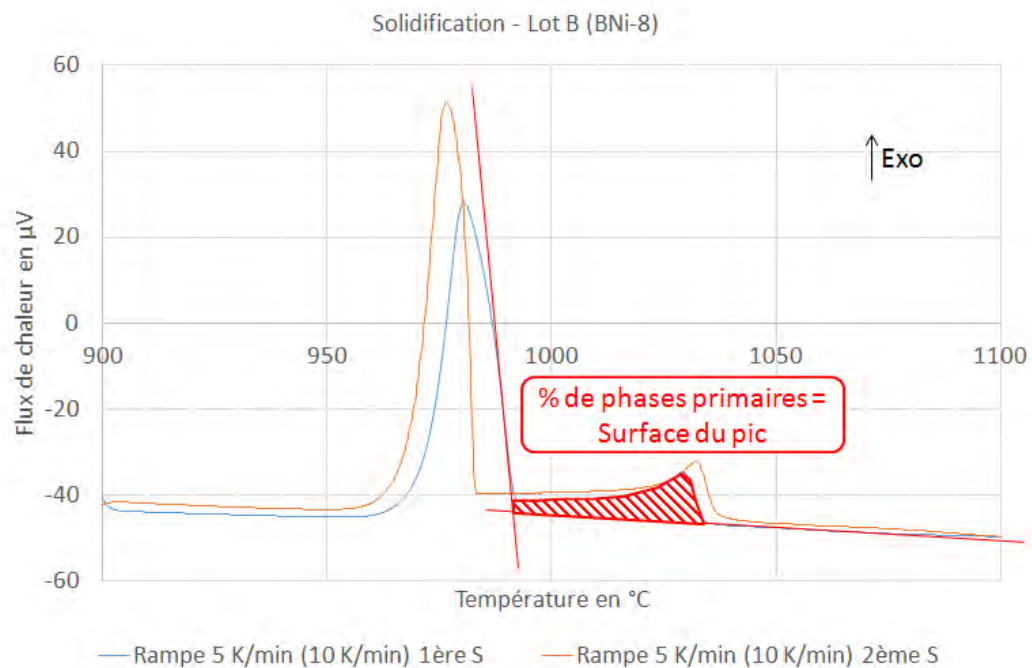


Figure II-5 : Courbes thermiques différentielles lors de la solidification avec la définition du pourcentage de phases primaires

La quantité de phases primaires est mesurée grâce à la méthode des trapèzes. Un ratio entre la quantité de phases primaires et la quantité de phases eutectiques est alors obtenu. Ces valeurs sont issues des graphiques « Flux de chaleur en fonction du temps ». La première étape consiste à faire une régression

linéaire au niveau de la ligne de base du signal. Les pointillés rouges définissent de manière arbitraire la délimitation entre les phases eutectiques et primaires, Figure II-6.

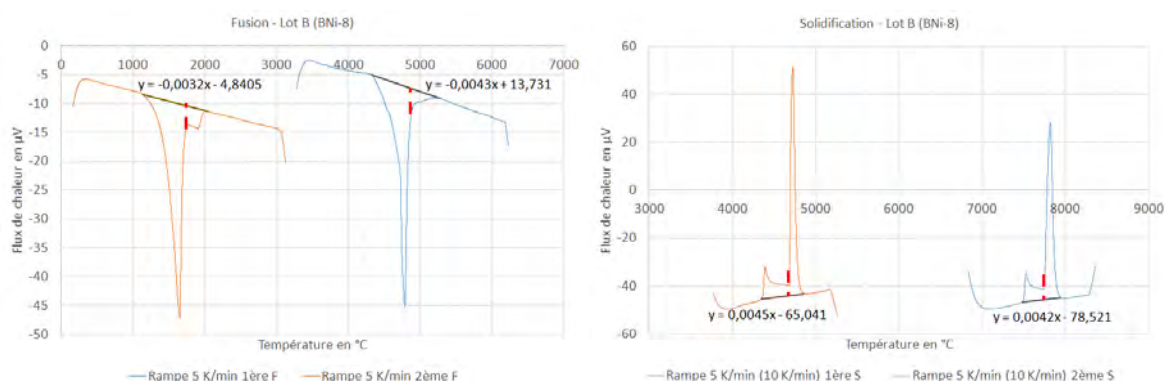


Figure II-6 : Méthode des trapèzes pour déterminer la quantité de phases primaires

Grâce à la régression linéaire, une valeur  $y$  est obtenue pour tous les temps  $x$  sur l'intervalle étudié. Il est alors possible d'obtenir une aire pour chaque intervalle de temps. En additionnant toutes les valeurs, l'aire totale sous la courbe est obtenue et vaut 100 %. Dans le cas où les phases eutectiques et primaires sont présentes, il suffit de déterminer la surface du pic correspondant respectivement à chacune des phases et de déterminer leur pourcentage.

Plusieurs **Microscopes Electroniques à Balayage (MEB)** ont été utilisés au cours de l'étude en fonction de l'application souhaitée. Pour ce type d'analyse, l'échantillon est bombardé d'électrons de manière très locale. En effet, le faisceau est émis par une pointe de diamètre inférieur à 50 nm et permet une observation de surface. Le volume d'interaction, appelé poire de diffusion, est fonction de la nature du matériau et de la tension d'accélération, mais aussi de la densité et des propriétés diélectriques de l'échantillon. Plus le numéro atomique de l'échantillon est élevé, plus le volume de la poire de diffusion diminue. De plus, une tension d'accélération plus importante augmentera la taille de la poire de diffusion. En effectuant un balayage de l'échantillon à l'aide du faisceau d'électrons, il est alors possible de reconstruire une image de haute résolution reflétant diverses propriétés de la matière en fonction du type d'électrons détectés. Deux types d'électrons sont détectés : les électrons secondaires de faible énergie qui donnent un contraste de relief et les électrons rétrodiffusés de haute énergie qui donnent un contraste chimique [11] [12]. Les photons donnent, quant à eux, des informations sur la composition chimique.

Les faciès de rupture d'éprouvettes de traction ont été observés grâce à un MEB LEO 435 VP avec lequel il est possible de faire des analyses dispersives en énergie ou Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). Cet appareil se trouve au laboratoire CIRIMAT. L'étude en électrons rétrodiffusés ainsi que la majorité des analyses de composition chimique ont été réalisées à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT) grâce à un MEB ZEISS EVO HD15 LS. Enfin, l'effet du traitement de surface et de la température sur la taille moyenne des grains des métaux de base à l'état initial et après un cycle de brasage ont été caractérisés par diffraction d'électrons rétrodiffusés ou Electron BackScatter Diffraction (EBSD), sur un MEB-FEG JEOL JSM 7000F équipé d'une source à émission de champ de type Schottky. La caméra EBSD est couplée au logiciel Channel 5 d'Oxford Instruments pour le traitement des données. Cet appareil se trouve également à l'ENIT. L'ensemble de ces observations a été réalisé avec l'aide de Joël Alexis, professeur des universités. En plus de la microstructure, cette technique permet également d'observer la texture cristallographique locale ainsi que les fractions recristallisées, sous-structurées et déformées. Une excellente préparation de surface est nécessaire pour l'observation des échantillons, notamment pour éviter tout écrouissage de la surface. Pour cela, des coupons de matière d'environ 10 mm x 10 mm sont découpés et polis électrochimiquement avec la solution A2 de Buelher. Il faut adapter la tension appliquée et le temps de polissage au matériau. Pour cette étude, la tension appliquée varie entre 20 et 25 V pour des durées d'application d'une dizaine de secondes. Cette préparation de surface permet de relaxer les contraintes résiduelles qui ont pu être créées lors de la mise en forme du matériau par exemple. Les échantillons sont inclinés à 70° par rapport à l'incidence

normale, ce qui permet d'obtenir une émission maximale d'électrons rétrodiffusés [13]. L'axe du tilt est parallèle au plan de laminage L-TL. Des taux d'indexation supérieurs à 99 % sont très satisfaisants.

Afin d'approfondir les analyses EDS, des analyses à la microsonde de Castaing ou Electron Probe MicroAnalyser (EPMA), ont été réalisées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse avec l'aide de Philippe De Parseval. L'appareil utilisé est une microsonde électronique CAMECA SXFive. Celle-ci permet de réaliser des analyses quantitatives in situ de la composition chimique pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique avec des limites de détection de l'ordre de 0,01 %m. La tension d'accélération du canon à électrons à filament de tungstène est fixée à 15 kV et le courant de faisceau à 20 nA. Le volume analysé correspondant est de quelques  $\mu\text{m}^3$ , dépendant du matériau analysé. Il s'agit principalement de profils de composition chimique de pointés, c'est-à-dire des analyses en un point particulier. Les profils d'analyse permettent de suivre les l'interdiffusion des éléments d'alliage. Les pointés donnent, quant à eux, la composition précise des différentes phases en présence. Les éléments étudiés sont les suivants : nickel, manganèse, silicium et cuivre. Ce sont les principaux éléments présents dans la brasure.

Des analyses en **Diffraction des Rayons X (DRX)** ou X-ray Diffraction (XRD), ont également été réalisées afin de définir les phases présentes dans la brasure. Les diffractomètres utilisés sont le BRUKER-D8-Advance à froid et le HT-BRUKER-D8-Advance à chaud, ils se trouvent au laboratoire CIRIMAT. Ils permettent l'analyse de poudres, de massifs et de revêtements et travaillent en incidence rasante et en géométrie Bragg-Brentano. L'anticathode est en cuivre. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de connaître l'organisation de la matière. Par ailleurs, la diffraction des rayons X permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [14]. Pour les DRX à chaud, un vide primaire est réalisé au préalable dans l'enceinte, puis l'analyse se fait sous balayage d'argon, à la pression atmosphérique.

Les analyses en **Microscopie Electronique en Transmission (MET)** ou Transmission Electron Microscopy (TEM), permettent l'identification des phases et des précipités en présence grâce au couplage entre les clichés de diffraction et les analyses EDS. La préparation des lames minces débute par un pré-amincissement mécanique. Pour cela, une première lame d'environ  $1\text{ cm}^2$  de surface (taille minimale) et  $500\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur est prélevée dans l'échantillon. Les deux faces de cette lame sont amincies par polissage mécanique au papier SiC jusqu'au grade 4000. En prenant soin de conserver les deux faces parallèles, l'épaisseur finale de l'échantillon est comprise entre  $80\text{ }\mu\text{m}$  et  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Des disques de  $3\text{ mm}$  de diamètre sont alors découpés à l'aide d'un emporte-pièce (modèle 659 disc punch de GATAN). Ces disques peuvent alors subir, soit un amincissement ionique, soit un amincissement électrolytique.

Pour l'analyse du métal d'apport, une étape supplémentaire de pré-amincissement mécanique a été réalisée avant l'amincissement ionique. La lame amincie est ainsi cuvetée à l'aide d'une cuvetteuse South Bay Technologie, Figure II-7, pour atteindre une épaisseur d'environ  $50\text{ }\mu\text{m}$  en fond de cuvette.



Figure II-7 : Cuveteuse South Bay Technologie

Cette étape est nécessaire pour réduire le temps de l'aminçissement ionique qui pourrait introduire des artefacts liés au bombardement des ions argon pour des temps d'exposition prolongés. Pour l'aminçissement ionique, la lame mince est pincée sur un support puis introduite dans la chambre du Precision Ion Polishing System (PIPS) GATAN, Figure II-8.



Figure II-8 : PIPS GATAN

Le système est mis sous vide secondaire, de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr. Deux faisceaux d'ions argon, émis par deux canons orientés selon un angle choisi entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$ , abrasent la lame mince sur chacune des deux faces. Les canons sont statiques alors que l'échantillon tourne à une vitesse de rotation maximale de 4 tr/min. Les canons sont alimentés par une tension pouvant aller jusqu'à 5 kV. L'aminçissement est terminé dès l'apparition d'un trou. Ce dernier est détecté à l'aide d'une binoculaire et d'un éclairage installé au-dessous de l'échantillon. Pour cet échantillon, l'énergie des faisceaux est d'abord fixée à 5 keV pendant 20 minutes, puis à 3,5 keV pendant 140 minutes et enfin à 3 keV pendant 70 minutes. L'angle du faisceau gauche est de  $-10^\circ$  et celui du faisceau droit est de  $+9^\circ$ . La vitesse de rotation est de 3 tr/min.

La préparation des échantillons ainsi que les analyses ont été réalisées par Alessandro Pugliara au CIRIMAT et au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing, sur le MET JEOL JEM-2100F équipé d'une source à émission de champ Schottky avec une tension d'accélération variant de 80 à 200 kV. Il est couplé à un EDS, ce qui permet de réaliser des analyses semi-quantitatives.

## 2. Caractérisations des propriétés mécaniques

La tenue mécanique du métal d'apport a été caractérisée par **micro-indentation** et **nano-indentation**.

Les essais de micro-indentation ont été menés à LTS. Il s'agit d'une machine Zwick Roell ZHV $\mu$  équipée d'un pénétrateur Vickers, pyramide à base carrée. Les essais ont été réalisés selon la norme ASTM E384-11 / ISO 6507-1 (2006) avec une charge de 200 g.

Les essais de nano-indentation ont été effectués à l'ENI de Tarbes avec l'aide de Joël Alexis. L'appareil est un MTS XP nano équipé d'une pointe de type Berkovich, Figure II-9, pyramide à base triangulaire. Il s'agit d'une pointe dont la géométrie génère un champ de contraintes plus étendu en surface et donc moins profond comparativement à un indenteur de type Vickers.



Figure II-9 : Pointe Berkovich

L'angle  $\theta$  des pointes Berkovich principalement utilisées en nano-indentation est égal à  $65,27^\circ$ , ce qui implique un angle  $\omega$  de  $77,03^\circ$  et un angle total de  $142,30^\circ$ , Figure II-10, avec  $\tan \omega = 2 \tan \theta$ . La valeur de  $\theta$  a été choisie de telle manière que le rapport  $\frac{A_p}{h^2}$  soit le même que celui d'une pointe Vickers sachant que  $A_p$  correspond à l'aire de contact projetée en  $m^2$  et  $h$  au déplacement normal, c'est-à-dire la profondeur de pénétration exprimée en m.

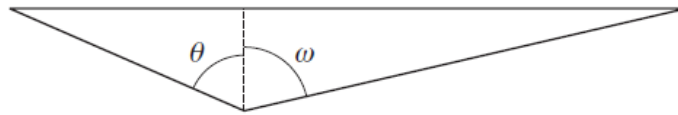


Figure II-10 : Profil d'un indent de type Berkovitch

La Figure II-11 montre l'aspect d'une empreinte résultant d'un essai de nanodureté avec une pointe Berkovich.

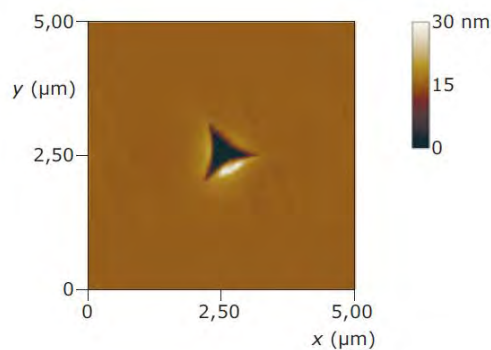


Figure II-11 : Empreinte résultant d'un essai de nanodureté avec une pointe Berkovich

Les essais de nano-indentation sont pilotés en profondeur de pénétration et non pas en charge comme c'est le cas pour les essais de microdureté Vickers. Pendant les essais, il y a un enregistrement simultané de la charge appliquée et du déplacement de la pointe. La Figure II-12 montre le processus de charge/décharge avec la définition des différents paramètres.



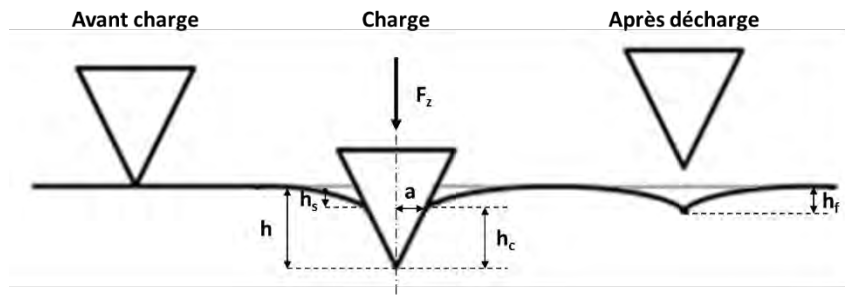


Figure II-12 : Schéma explicatif du processus de charge/décharge

$F_z$  correspond à la charge appliquée,  $h$  à la profondeur de pénétration,  $h_s$  au déplacement de la surface au périmètre de contact,  $h_c$  à la profondeur de contact,  $h_f$  à la profondeur de l'empreinte après déchargement et  $a$  à l'arête de la pointe.

Le type de réponse est décrit sur la Figure II-13. La rigidité  $S$  correspond à la pente de la courbe de décharge au sommet.

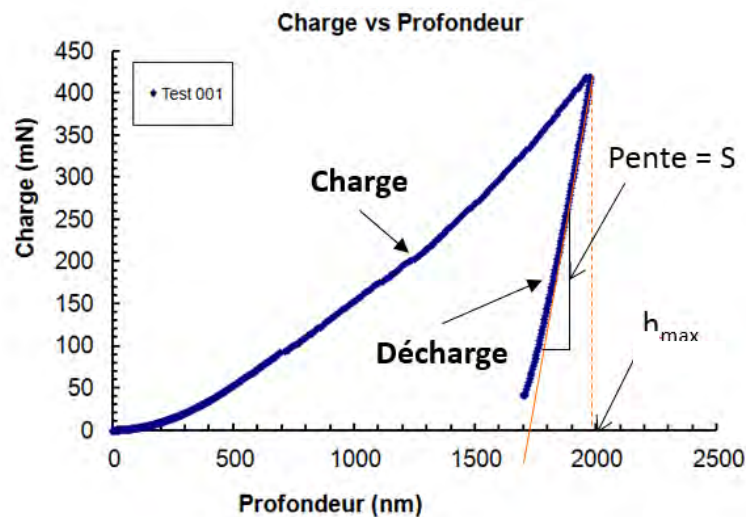


Figure II-13 : Courbe de charge/décharge en fonction du déplacement

La dureté, Équation II-1, est alors définie comme le rapport entre la charge appliquée  $F_z$  et l'aire de contact projetée  $A_P$ , soit :

Équation II-1 : Définition de la dureté

$$H = \frac{F_{z \max}}{A_P(h_{c \max})}$$

$F_{z \max}$  correspond à la charge maximale appliquée et  $A_P(h_{c \max})$  à l'aire de contact à profondeur et charge maximales.

Les profondeurs  $h$ ,  $h_c$  et  $h_s$  sont notées respectivement  $h_{\max}$ ,  $h_{c \max}$  et  $h_{s \max}$  pour la force  $F_{z \max}$ . L'Équation II-2 donne la définition de  $h_{c \max}$ .

Équation II-2 : Définition de  $h_{c \max}$

$$h_{c \max} = h_{\max} - h_{s \max}$$

$h_{\max}$  est mesurée. Il faut alors déterminer  $h_{s \max}$ , le déplacement élastique de la surface. Sneddon [16] a montré que pour un indenteur conique de révolution,  $h_{s \max}$  peut s'écrire en fonction de la profondeur finale  $h_f$  selon l'Équation II-3.

Équation II-3 : Définition de  $h_{s \max}$

$$h_{s \max} = \frac{(\pi - 2)}{\pi} \times (h_{\max} - h_f)$$

Cette relation n'est valable que lors de la décharge, dans la partie élastique du déplacement. Le même auteur a également montré que la quantité  $(h_{\max} - h_f)$  peut s'écrire selon l'Équation II-4.

Équation II-4 : Définition de  $(h_{\max} - h_f)$

$$(h_{\max} - h_f) = 2 \times \frac{F_{z \max}}{S}$$

En combinant l'Équation II-3 et l'Équation II-4, la définition de  $h_{s \max}$  est donnée par l'Équation II-5.

Équation II-5 : Définition de  $h_{s \max}$  en combinant l'Équation II-3 et l'Équation II-4

$$h_{s \max} = \varepsilon \times \frac{F_{z \max}}{S}$$

La profondeur de contact  $h_{c \max}$ , Équation II-6, est alors déterminée à partir de l'Équation II-2 et de l'Équation II-5. Elle dépend de la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur  $h_{\max}$ , de la rigidité  $S$  du contact, de la charge maximale appliquée  $F_{z \max}$  et d'un facteur  $\varepsilon$  valant 0,75 dans le cas d'une pointe de type Berkovich, soit :

Équation II-6 : Définition de la profondeur de contact maximale

$$h_{c \max} = h_{\max} - \varepsilon \times \frac{F_{z \max}}{S}$$

Il est alors possible de remonter à la dureté exprimée en Vickers grâce à l'Équation II-7 ci-dessous :

Équation II-7 : Relation entre la dureté en Vickers et en GPa

$$Dureté (Vickers) = Dureté (GPa) \times 94,77$$

Pour les essais de nanodureté, la préparation des échantillons est primordiale. En effet, étant donné que l'extrême surface est testée, il est nécessaire de s'affranchir au maximum des problèmes liés à l'écrouissage. Il est possible de s'assurer de la qualité du polissage en appliquant différents déplacements afin d'évaluer la profondeur d'échantillon dégradée par l'écrouissage [15] [16] [17].

Les propriétés mécaniques des métaux de base ont également été testées en **traction**. Les essais ont été réalisés sur une machine MTS Criterion Model 43 équipée de mors auto-serrant, d'une cellule de force de 5 kN et d'extensomètres à contact résistants à haute température, Figure II-14. La force de contact entre l'extensomètre et la tranche des éprouvettes est fixée au minimum, soit 0,5 N.

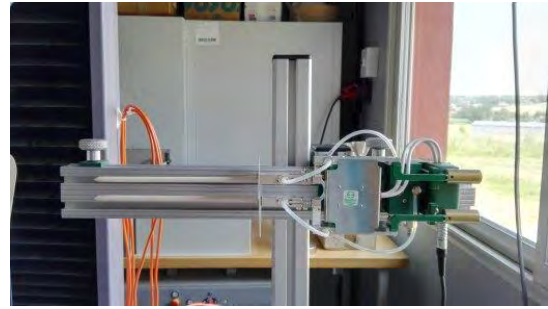


Figure II-14 : Machine de traction MTS Criterion Model 43 (à gauche) et extensomètre à contact résistants à haute température (à droite)

L'objectif de ces essais est de déterminer les effets de la température du cycle de brasage, de l'atmosphère de l'enceinte industrielle, de la prédéformation plastique due au procédé d'emboutissage et des interactions avec la brasure sur les propriétés mécaniques résiduelles des feuillards. Deux géométries d'éprouvettes ont été sélectionnées, une pour les essais à température ambiante, Figure II-15, et l'autre pour les essais à haute température, Figure II-16. Le four, modèle MTS 653.04A, est alors fixé sur le bâti de la machine de traction. Les éprouvettes ont été usinées en électroérosion à l'atelier de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) par Gilles Humbert. La machine utilisée est une AGIE CHARMILLES, modèle CUT 20.

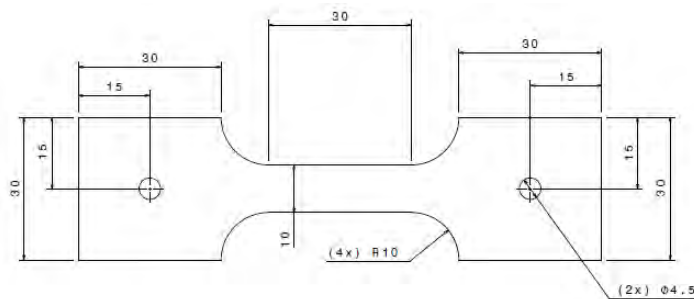


Figure II-15 : Géométrie des éprouvettes de traction pour les essais à température ambiante

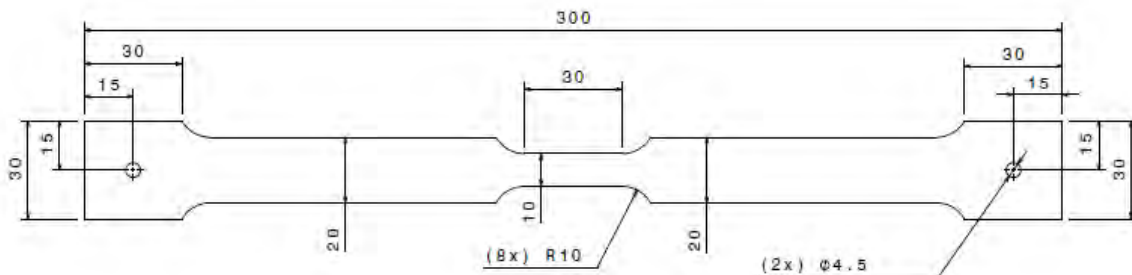


Figure II-16 : Géométrie des éprouvettes de traction pour les essais à haute température

Avant les essais, les tranches des éprouvettes sont rectifiées manuellement à l'aide d'un papier de polissage SiC de grade 1200 afin de retirer la couche affectée par l'électroérosion.

Les essais à température ambiante, Figure II-17, se déroulent de la manière suivante : pré-charge jusqu'à 20 N, maintien pendant 10 secondes puis traction jusqu'à rupture. Les essais sont pilotés en déplacement traverse avec une vitesse de déplacement fixée à 0,02 mm/s. La longueur initiale de la zone utile  $l$  étant de 30 mm, la vitesse de déformation est d'environ  $0,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



Figure II-17 : Essai de traction à température ambiante

Pour les essais de fluage anisotherme à haute température, Figure II-18, une contrainte constante de 50 MPa est maintenue tout au long de l'essai. Elle équivaut à une force de 25 N dans le cas des feuillets en Ni 201, en Alliage 600 et en AISI 444 et à une force de 50 N dans le cas des plaques de séparation en Alliage 625 car leur épaisseur est de 100  $\mu\text{m}$  contre 50  $\mu\text{m}$  pour les feuillets. L'évolution de la déformation résultante est alors mesurée. La vitesse de chauffage est fixée à 10 K/min jusqu'à la température correspondant à la température maximale vue pendant un cycle de brasage. Trois thermocouples permettent de réguler la température de l'éprouvette, deux en haut de la zone utile et un en bas. Etant donné la géométrie et l'épaisseur de l'éprouvette, des renforts en HS25 sont positionnés de part et d'autre de la zone utile. Ces renforts sont composés de deux plaquettes maintenues entre elles grâce à 2 tiges filetées, 4 cales et 4 écrous. Ce dispositif permet de renforcer la zone utile et empêche l'effet « papier » observé lors de la traction sur des produits minces. Ils permettent également de maintenir les trois thermocouples au contact de l'éprouvette. En effet, il n'est pas possible de souder par point les thermocouples directement sur l'éprouvette car cette opération endommagerait l'éprouvette dont l'épaisseur est trop faible. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible d'avoir un thermocouple de régulation au niveau du centre de la zone utile. Cet essai permet de suivre la dilatation des feuillets jusqu'à une certaine température où le fluage devient plus important. Dans les cas où l'éprouvette atteint la température maximale sans rompre, un essai de traction jusqu'à rupture est réalisé avec une vitesse de déplacement fixée à 0,02 mm/s.



Figure II-18 : Essais de fluage anisotherme à haute température

Pour traiter les données dans le cas de grandes déformations, la contrainte vraie, Équation II-8, et la déformation vraie, Équation II-9, sont utilisées. En effet, au-delà de 20 % de déformation, la différence entre la déformation conventionnelle et rationnelle devient importante [18]. De plus, cette dernière présente l'avantage d'assurer l'additivité des déformations [19].

Équation II-8 : Définition de la contrainte vraie (MPa)

$$\sigma_{vraie} = \frac{(F \times (l + \Delta l))}{(e \times L \times l)}$$

avec  $F$  la force en N,  $l$  la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette en mm,  $\Delta l$  l'allongement de l'éprouvette en mm,  $e$  l'épaisseur initiale de l'éprouvette et  $L$  la largeur initiale de l'éprouvette.

Équation II-9 : Définition de la déformation vraie (%)

$$\varepsilon_{vraie} = \ln \left( 1 + \frac{\Delta l}{l} \right)$$

avec  $\Delta l$  l'allongement de l'éprouvette en mm et  $l$  la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette en mm [18].

A partir des tracés, la limite d'élasticité conventionnelle ( $R_{p0,2}$ ) en MPa, la résistance maximale à la traction ( $R_m$ ) en MPa et l'allongement à rupture ( $A_r$ ) en pourcent sont déterminés. Les propriétés mécaniques des matériaux sont ainsi obtenues.

Après avoir étudié le comportement des matériaux de base, le comportement des structures est ensuite étudié. Les essais de traction à température ambiante sur des éprouvettes prélevées sur les échangeurs de chaleur sont réalisés à LTS sur une machine MTS 20M avec une cellule de force de 50 kN. Les éprouvettes de traction, de 25 mm par 25 mm, sont collées sur des talons percés en aluminium permettant la liaison avec la machines d'essais par goupilles, Figure II-19. La vitesse de déplacement est fixée à 2 mm/min.



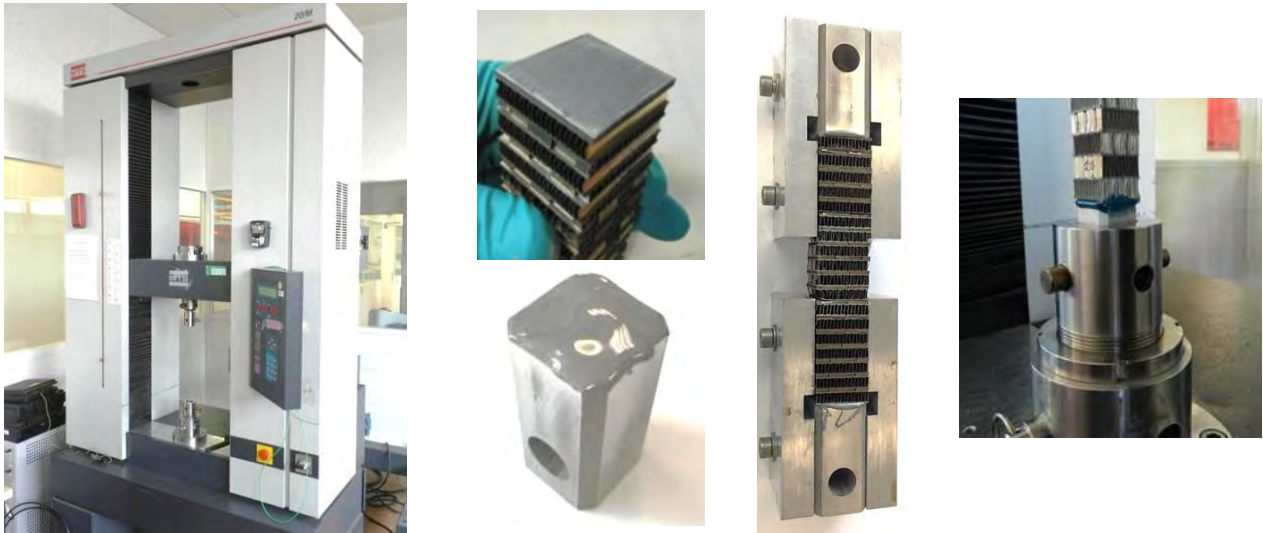


Figure II-19 : Machine de traction MTS 20M pour les essais sur éprouvettes de traction à température ambiante

Un moyen d'essais a également été développé au laboratoire CIRIMAT. Il permet de réaliser des essais de fluage anisotherme sous balayage d'argon sur des intercalaires, c'est-à-dire du feuillard préalablement embouti. Le comportement mécanique de l'intercalaire est alors obtenu en fonction de la température et de différents paramètres comme la charge appliquée, les vitesses de montée et le temps de maintien en température. Ce moyen de caractérisation sera présenté dans le Chapitre IV de ce mémoire.

Pour les essais de fluage anisotherme, un profil de dilatation est déterminé à partir des données fournies par les fabricants puis comparé aux résultats expérimentaux. Les coefficients de dilatation pour chaque matériau en fonction de la température sont présentés sur la Figure II-20 pour le Ni 201, sur la Figure II-21 pour l'Alliage 600, sur la Figure II-22 pour l'AISI 444 et sur la Figure II-23 pour l'Alliage 625.

Température (°C)	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ ) [20]
100	13,3
200	13,9
315	14,4
425	14,9
650	15,7
870	16,4
980	16,8

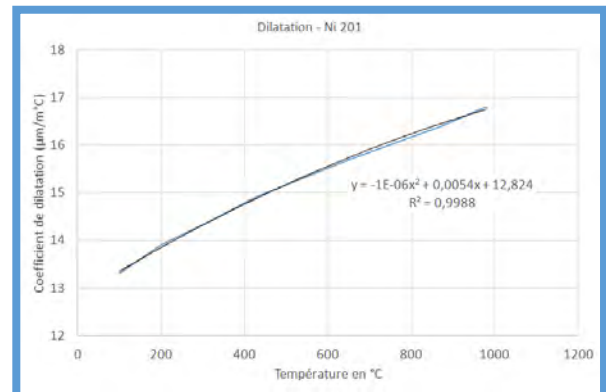


Figure II-20 : Coefficient de dilatation du Ni 201 en fonction de la température [20]



Température (°C)	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ ) [21]
100	12,6
200	13,14
300	13,68
400	14,04
500	14,4
600	14,76
700	15,48
800	15,84

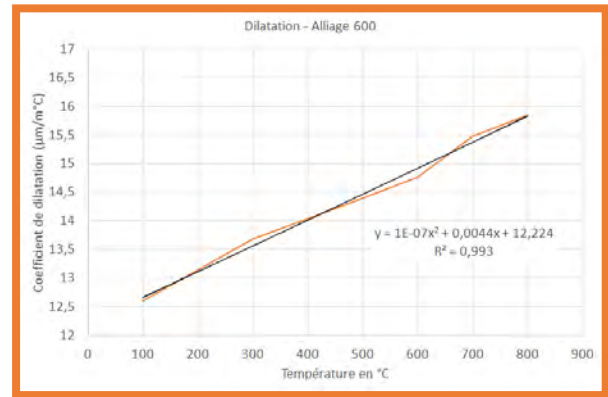


Figure II-21 : Coefficient de dilatation de l'Alliage 600 en fonction de la température [21]

Température (°C)	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ ) [22]
100	10,4
200	10,8
300	11,2
400	11,6
500	11,0

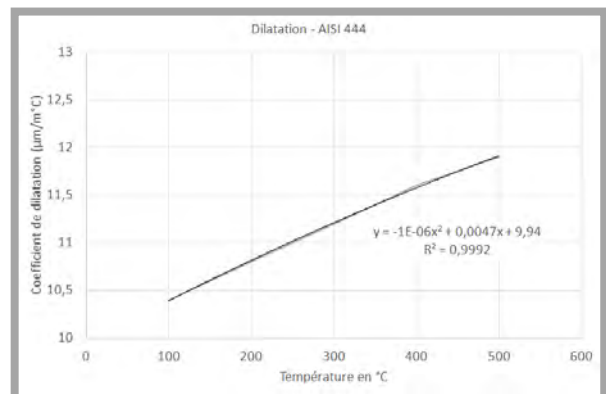


Figure II-22 : Coefficient de dilatation de l'AISI 444 en fonction de la température [22]

Température (°C)	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ ) [23] [24]
100	12,78
200	12,96
300	13,32
400	13,5
500	14,04
600	14,4
650	14,58
700	14,76
800	15,12

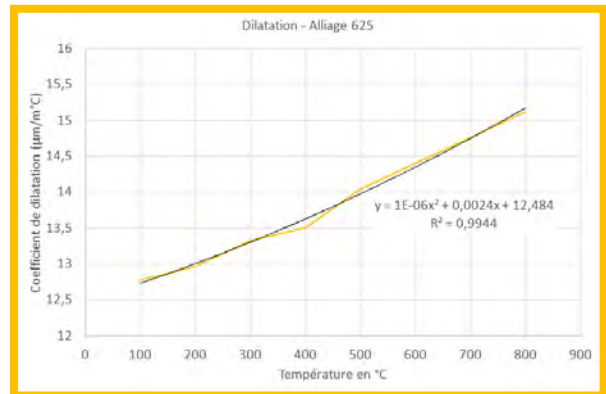


Figure II-23 : Coefficient de dilatation de l'Alliage 625 en fonction de la température [23] [24]

Une régression polynomiale est alors tracée sur le graphe  $\alpha = f(T^\circ)$  pour chaque métal de base. A partir de l'équation obtenue, une valeur de  $\alpha$  est disponible pour chaque température jusqu'à la température de brasage. La dilatation  $\Delta L$  peut alors être déterminée à partir de l'Équation II-10.

Équation II-10 : Formule pour obtenir la dilatation ( $\mu\text{m}$ )

$$\Delta L = \alpha \times L \times \Delta T$$

$\alpha$  ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ ) correspond au coefficient de dilatation thermique pour chaque température,  $L$  (m) est la longueur initiale de l'éprouvette ou de l'échantillon et  $\Delta T$  ( $^\circ\text{C}$ ) représente la variation de température.

### 3. Incertitude sur les résultats

Lorsque les résultats sont issus d'une série de plusieurs essais, ceux-ci sont donnés avec un intervalle de confiance. Ce dernier précise la probabilité de trouver le résultat dans cet intervalle. Le facteur de Student est alors déterminé. Il s'agit d'un coefficient numérique qui se trouve dans des tables et qui dépend de l'intervalle de confiance considéré et du nombre de mesures  $n$ . Dans cette étude, un intervalle de confiance de 95 % est choisi de manière arbitraire.

Pour une série de données, la moyenne  $\bar{x}$ , l'écart-type  $s_x$  et l'écart-moyen  $s_m$  sont calculés respectivement à partir de l'Équation II-11, de l'Équation II-12 et de l'Équation II-13.

Équation II-11 : Définition de la moyenne

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Équation II-12 : Définition de l'écart-type

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Équation II-13 : Définition de l'écart moyen

$$s_m = \frac{s_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \times (n - 1)}}$$

Le produit du facteur de Student  $t$  et de l'écart moyen  $s_m$  caractérise alors l'incertitude sur la valeur moyenne, Équation II-14. La valeur réelle recherchée  $x_0$  s'écrit alors :

Équation II-14 : Définition de la valeur moyenne

$$x_0 = \bar{x} \pm t \cdot s_m$$

A titre d'exemple, la taille moyenne des grains des métaux de base est donnée en utilisant cette méthode car l'analyse concerne un grand nombre de données.

## Références

- [1] F. Rouessac and A. Rouessac. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*. SCIENCES SUP. DUNOD, 6 ème edition, 1992.
- [2] A. El Hajji and S. Zaydoun. La spectroscopie infrarouge. *U.M.V / F.S.R / Master sciences analytique / M9*, pages 1–27.
- [3] J. Frayet, J.-M. Mermet, and H. Paucot. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur*, P2719 V2:1–27, 2012.
- [4] M. Potin-Gautier and C. Casiot. Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation. *Techniques de l'ingénieur*, P3872 V1:1–20, 2001.
- [5] J.-P. Leicknam and O.E. Anitoff. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge - Méthodes d'analyses quantitatives. *Techniques de l'ingénieur*, P2857 V1:1–9, 1986.
- [6] G. Teyssèdre and C. Lacabanne. Caractérisation des polymères par analyse thermique. *Techniques de l'ingénieur*, P3770 V2:1–12, 1996.
- [7] C. Eyraud and A. Accary. Analyses thermique et calorimétrie différentielles. *Techniques de l'ingénieur*, P1295 V1:1–19, 1992.
- [8] W.W. Wendlandt. *Thermal analysis*. Wiley-Interscience, 3rd edition, 1986.
- [9] M.L. Kuntz, S.F. Corbin, and Y. Zhou. Quantifying metallurgical interactions in solid/liquid diffusion couples using differential scanning calorimetry. *Acta Materialia*, 53:3071–3082, 2005.
- [10] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, and J.H. Perepezko. *DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing*. National Institute of Standards and Technology, 2006.
- [11] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage - principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, P865 V3:1–24, 2013.
- [12] G. Agez. Voir la matière. *Cours matériaux S3, DUT Mesures Physiques, IUT A Paul Sabatier, Toulouse*, pages 1–38, 2010-2011.
- [13] T. Baudin. Analyse EBSD - principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur*, M4138 V1:1–24, 2010.
- [14] C. Lahanier, P. Parnière, and G. Maeder. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X. *Techniques de l'ingénieur*, P1080 V1:1–13, 1983.
- [15] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [16] I.N. Sneddon. *International Journal of Engineering Science*, volume 3. 1965.
- [17] O. Maciejak and P. Aubert. Mesure de dureté par nano-indentation. *Techniques de l'ingénieur*, NM7200 V1:1–15, 2007.
- [18] J. Barralis and G. Maeder. Précis de Métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation. *Nathan*, 2005.
- [19] A. Col. Emboutissage des tôles - Importance des modes de déformation. *Techniques de l'ingénieur*, bm7510:1–20, 2002.
- [20] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Ni 201. Technical report, 2012.

- [21] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 600. Technical report, 2016.
- [22] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - AISI 444. Technical report, 2012.
- [23] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 625 - Sheet. Technical report, 2012.
- [24] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 625 - Bar. Technical report, 2012.



## Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Avant de s'intéresser en détail aux évolutions microstructurales induites par le cycle de brasage sur le métal d'apport et donc aux propriétés mécaniques résultantes, une présentation du métal d'apport à l'état de réception sous forme de poudre est préalablement faite.

## 1. Présentation du métal d'apport à l'état de réception : poudre

### 1.1. Aspects métallurgiques

Le métal d'apport, fourni par Wall Comonoy (WCC), est conditionné en poudre grâce au procédé d'atomisation par jets de gaz. Cette méthode consiste à désintégrer un écoulement de métal liquide en de très fines gouttelettes qui se solidifient ensuite sous forme de poudre de diverses granulométries. La forme et la taille des particules dépendent des valeurs relatives au temps de solidification et au temps de « vol » avant l'impact sur les parois de la chambre. Pour éviter l'oxydation des matériaux très réactifs, les opérations sont réalisées sous gaz inertes, sous vide ou par atomisation par centrifugation. Le procédé d'atomisation permet d'obtenir des vitesses de solidification supérieures à  $10^3$  K/s et pouvant aller jusqu'à  $10^7$  K/s. La solidification rapide permet de réduire les phénomènes de micro et macro-ségrégation, d'augmenter la solubilité à l'état solide et d'affiner les grains [1]. Cependant, la microstructure de la poudre se trouve dans un état métastable [2]. La référence de métal d'apport utilisée est la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu). Il s'agit d'une brasure base nickel contenant principalement du manganèse, du silicium et du cuivre. Les teneurs recommandées par LTS sont données dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition chimique recommandée par LTS pour la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu) (%m) [3]

Eléments	Ni	Mn	Si	Cu	C	B	O	N	P	Cr	Total autres (*)
<b>Min</b>	Bal.	23,5	6,5	4,6	0	0	0	0	0	0	0
<b>Max</b>		24,9	7,2	5,4	0,1	0,1	0,05	0,05	0,02	0,1	0,5

(\*) Cr inclus dans autres

Autres : S < 0,02 / Al < 0,05 / Ti < 0,05 / Zr < 0,05 / Co < 0,1 / Se < 0,005

L'intervalle de fusion théorique de ce métal d'apport est compris entre 982 °C, température du solidus et 1010 °C, température du liquidus. Il est conseillé de réaliser l'opération de brasage entre 1010 °C et 1090 °C [3]. Cette brasure est utilisée avec un ciment organique afin de faciliter le dépôt et d'assurer l'accroche des grains de poudre sur le support. La référence utilisée est le Nicrobraz Cément 650 fourni par WCC. Il possède une densité de 1 et une température de sublimation de 540 °C. Il se présente sous forme d'un liquide organique visqueux de couleur bleue [4].

La composition chimique détaillée de trois lots différents de BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu) fournis par WCC : le lot A, le lot B et le lot C, est indiquée dans le Tableau III-2. Le lot A est codifié en vert, le lot B en rouge et le lot C en orange. Pour ces analyses, le ciment organique n'a pas été pris en compte.

Tableau III-2 : Composition chimique pour le lot A, le lot B et le lot C (BNi-8) (%m)

Eléments	Ni	Mn	Si	Cu	C	B	O	N	P	Cr	Total autres (*)
<b>Lot A</b>	Bal.	24,0	6,7	5,1	0,014	0,05	0,025	0,0022	<b>0,03</b>	<b>0,23</b>	0,26
<b>Lot B</b>	Bal.	24,1	<b>5,8</b>	4,7	0,012	0,04	0,02	0,0025	<b>0,05</b>	<b>0,31</b>	0,35
<b>Lot C</b>	Bal.	24,1	<b>7,3</b>	<b>5,5</b>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02		0,46

En comparant les teneurs recommandées par la spécification LTS, Tableau III-1, à celles des trois lots de BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu) étudiés, les quantités de phosphore sont trop élevées pour le lot A et pour le lot B. Les teneurs en chrome sont également trop importantes pour ces deux premiers lots et le troisième lot doit suivre la même tendance mais la teneur détaillée en chrome n'est pas précisée. En revanche, pour le lot B, la quantité de silicium est inférieure à la teneur minimale recommandée. Enfin, pour le lot C, les teneurs en



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

silicium et en cuivre sont légèrement supérieures aux valeurs attendues. Il est possible que ces légères variations modifient le comportement en fusion et en solidification de la brasure.

Afin de connaître l'influence de ces hétérogénéités de composition chimique, la microstructure des grains de poudre des différents lots est caractérisée. Les microstructures sont présentées sur la Figure III-1 pour le lot A, sur la Figure III-2 pour le lot B et sur la Figure III-3 pour le lot C. Il est à noter que les lots A et B possèdent une taille moyenne des particules centrée sur 80  $\mu\text{m}$ , paramètre utilisé classiquement chez LTS, alors que le lot C présente une taille moyenne des particules plus fine et divisée par deux environ.

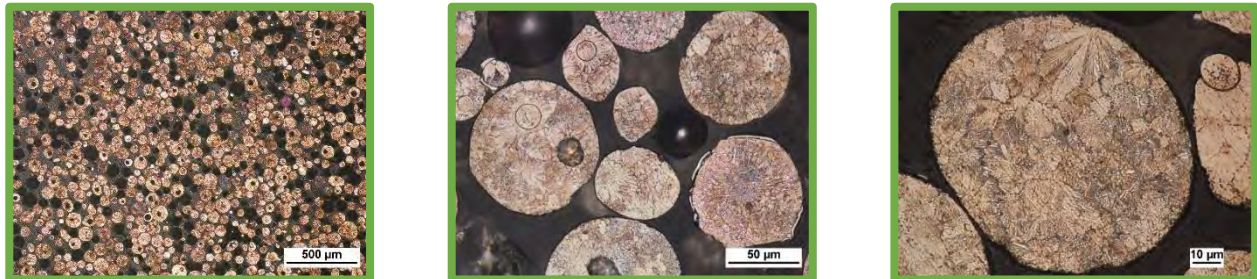


Figure III-1 : Microstructures des grains de poudre à l'état de réception pour le lot A (BNi-8)



Figure III-2 : Microstructures des grains de poudre à l'état de réception pour le lot B (BNi-8)



Figure III-3 : Microstructures des grains de poudre à l'état de réception pour le lot C (BNi-8)

Ces micrographies indiquent que le métal d'apport à l'état de poudre n'est pas sous forme amorphe et présente des grains cristallisés. De plus, il est intéressant de noter que la microstructure des grains varie d'un grain à l'autre pour le lot A et varie également d'un lot à l'autre. En effet, pour le lot B, les dendrites primaires ou phases primaires issues du processus de solidification sont visibles distinctement. L'espace interdendritique est d'environ 1,3  $\mu\text{m}$ , traduisant des vitesses de refroidissement très rapides en accord avec le procédé de fabrication. La microstructure du lot C semble, quant à elle, moins hétérogène. La taille des grains et la composition chimique initiale peuvent être à l'origine de ce comportement. Etant donné que les grains de poudre ont été obtenus via le même procédé, il est fort probable que les variations significatives des teneurs en cuivre et en silicium, notamment le silicium qui, pour le lot B, Tableau III-2, se trouve en dehors de la fourchette recommandée par LTS, Tableau III-1, ainsi que la taille des grains de poudre puissent être à l'origine de ces hétérogénéités de microstructure.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Il est alors logique de se demander quelles peuvent être les conséquences de ces variations de composition chimique, de microstructure et de diamètre moyen des grains de poudre sur le comportement du métal d'apport. En effet, à l'échelle du grain, le comportement en fusion est différent. De ce fait, les interactions avec les métaux de base, la température de fusion, la température de solidification, la microstructure finale ainsi que les propriétés mécaniques du joint peuvent être modifiées et dépendent donc de la composition chimique et de la microstructure initiale des grains de poudre.

#### 1.2. Aspects mécaniques

Afin de faire le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques du métal d'apport, des essais de nanodureté ont été réalisés sur les grains de poudre des lots A, B et C. La Figure III-4 récapitule les valeurs de dureté moyennes pour chaque lot. Les barres d'erreurs représentent les valeurs de duretés minimales et maximales par rapport à la moyenne. Les charges maximales appliquées sont de l'ordre de 0,4 N donc à la limite entre la nanodureté et la microdureté.

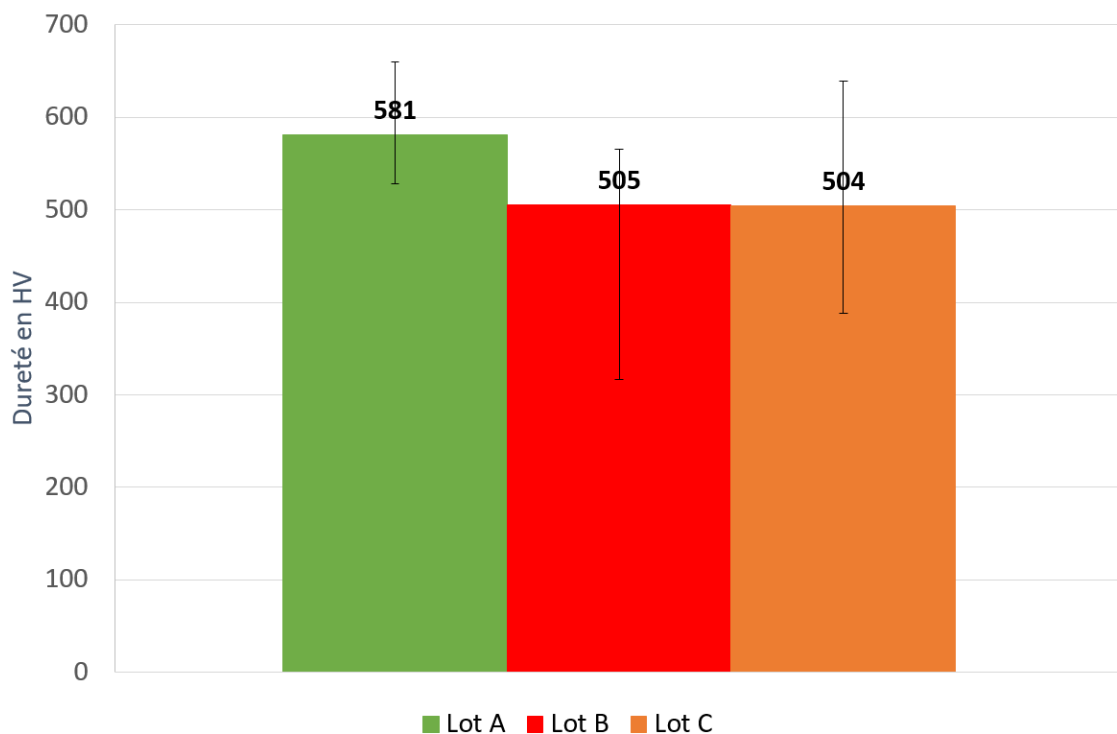


Figure III-4 : Valeurs de dureté minimales, maximales et moyennes pour les lots A, B et C

Le lot A, avec la dureté moyenne la plus élevée, environ 580 HV, est le lot qui présente le moins de dispersion au niveau des résultats malgré une hétérogénéité de microstructure des grains de poudre. Le lot B, malgré des valeurs de dureté minimales et maximales largement inférieures aux deux autres lots possède au final la même dureté moyenne que le lot C. Ces résultats indiquent, que les valeurs de dureté pour le lot B sont plutôt centrées vers le haut de l'intervalle. A l'inverse, les valeurs de dureté pour le lot C sont plus centrées vers le bas de l'intervalle. La dispersion des résultats est plus importante pour le lot C comparativement au lot B et au lot A. La spécification donne des valeurs de microdureté Knoop entre 160 HK et 700 HK, ce qui équivaut à une dureté entre 145 HV et 665 HV [3]. Les valeurs de dureté maximales sont du même ordre de grandeur mais les valeurs de dureté minimales sont plus élevées.

#### Synthèse intermédiaire :

*L'étude du métal d'apport à l'état initial sous forme de poudre a montré que pour une même référence de brasage, il existait des variations non négligeables de composition chimique, de microstructure et donc de propriétés mécaniques. Ces différences ne sont pas sans conséquences sur le comportement ultérieur du métal d'apport, en fusion, en solidification mais aussi au niveau des interactions avec les différents métaux de base.*



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Suite à la description de la composition chimique, de la microstructure et des propriétés mécaniques associées à la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu) à l'état initial sous forme de poudre, les évolutions métallurgiques et mécaniques, à l'issue d'un traitement thermique équivalent au cycle de brasage, ont été étudiées en faisant varier différents paramètres.

#### 2. Evolution de l'état métallurgique à l'issue du cycle de brasage : brasure

Afin de comprendre les hétérogénéités de microstructure engendrées par les variations de teneur en silicium notamment, les lots A et B ont été étudiés par analyses EDS mais aussi à la microsonde de Castaing après avoir subi un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle. Les microstructures sont présentées sur la Figure III-5 pour le lot A et sur la Figure III-6 pour le lot B.

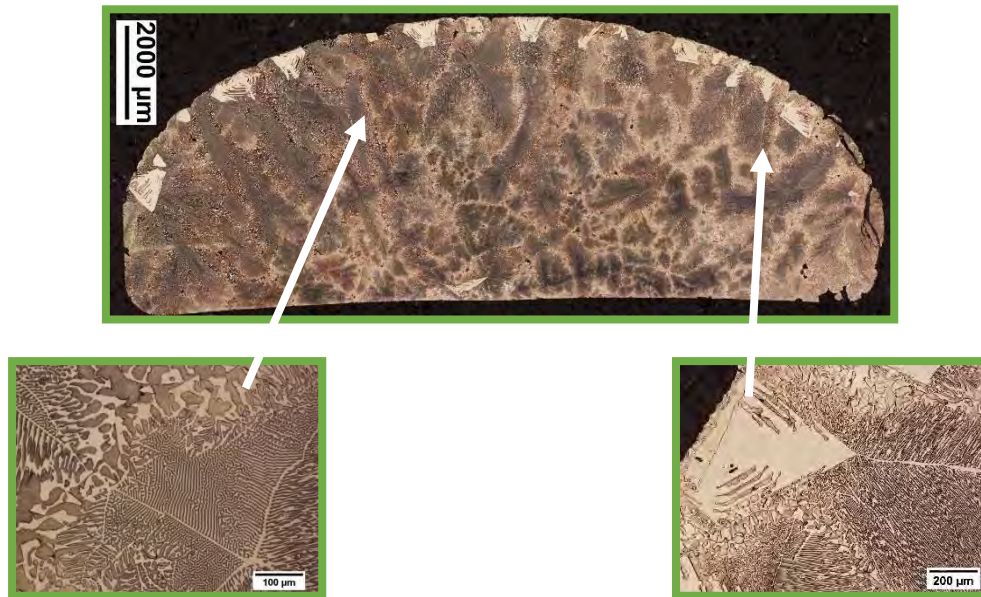


Figure III-5 : Microstructures pour le lot A après un cycle de brasage dans un creuset en alumine dans l'enceinte industrielle

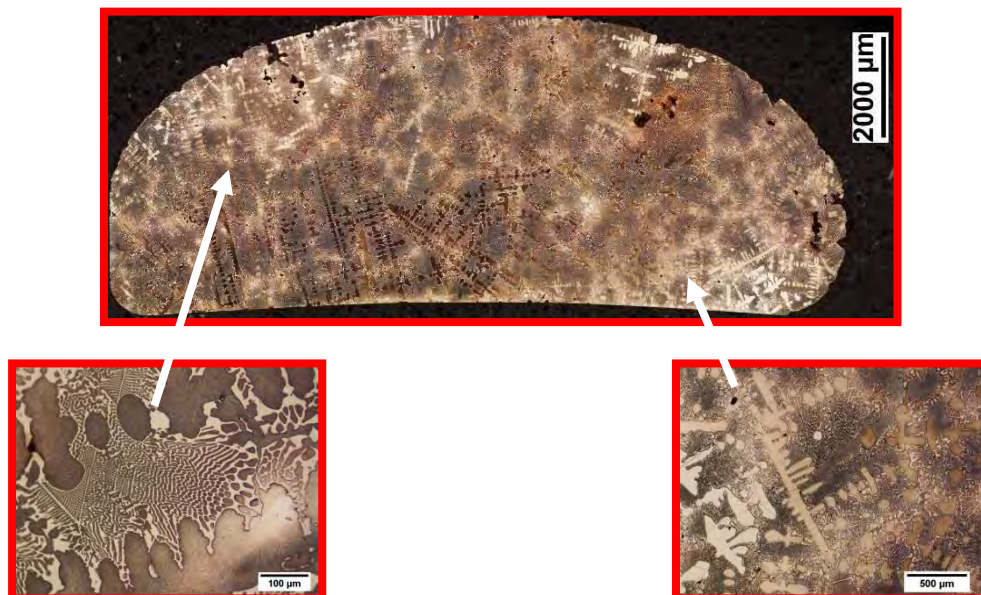


Figure III-6 : Microstructure pour le lot B après un cycle de brasage dans un creuset en alumine dans l'enceinte de brasage industrielle

Deux types de microstructure sont observés. Pour le lot A, la microstructure est composée de phases eutectiques avec en plus la présence de gros cristaux géométriques en périphérie de la bille. Pour le lot B, la microstructure est composée de dendrites primaires et de phases eutectiques. Les chemins de solidification

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

diffèrent donc d'un lot à l'autre. Cependant, comme montré sur la Figure III-7, la dernière partie de liquide piégée se solidifie dans les deux cas selon une microstructure eutectique très fine, appelée phases eutectiques terminales.

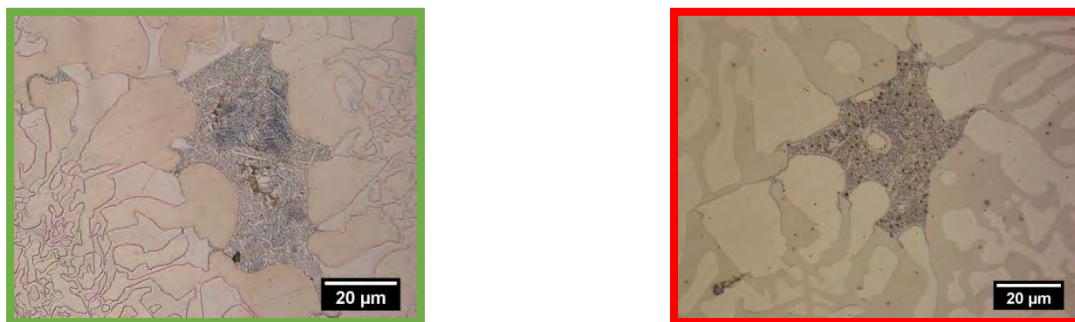


Figure III-7 : Microstructure eutectique fine pour le lot A (à gauche) et pour le lot B (à droite)

Les teneurs en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre ont également été analysées pour les deux billes de brasure après un cycle de brasage dans l'enceinte industrielle. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-3. Les teneurs attendues par la spécification ainsi que celles des poudres à l'état initial sont également rappelées.

Tableau III-3 : Composition chimique en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre pour les lots A et B à l'état initial (poudre) et après un cycle de brasage dans un creuset en alumine (bille)

Composition chimique (%m)	Spécification	Lot A Poudre	Lot A Bille	Lot B Poudre	Lot B Bille
<b>Ni (par calcul)</b>	Bal.	64,2	65,0	65,4	65,8
<b>Mn</b>	23,5 – 24,9	24,0	<b>23,0</b>	24,1	<b>23,2</b>
<b>Si</b>	6,5 – 7,2	6,7	6,9	<b>5,8</b>	<b>6,2</b>
<b>Cu</b>	4,5 – 5,4	5,1	5,1	4,7	4,8

En comparant les compositions chimiques pour les différentes conditions, il semblerait qu'après un cycle de brasage dans l'enceinte industrielle, les quantités de nickel, de silicium et de cuivre soient inchangées ou bien augmentent au détriment de la teneur en manganèse qui diminue en-dessous de la limite basse donnée par la spécification. Il s'agit d'une tendance car les variations observées sont faibles. De plus, dans tous les cas, la teneur en silicium du lot B est inférieure à la valeur recommandée.

Afin de compléter ces micrographies optiques, la bille de brasure du lot A a été analysée au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés, Figure III-8.

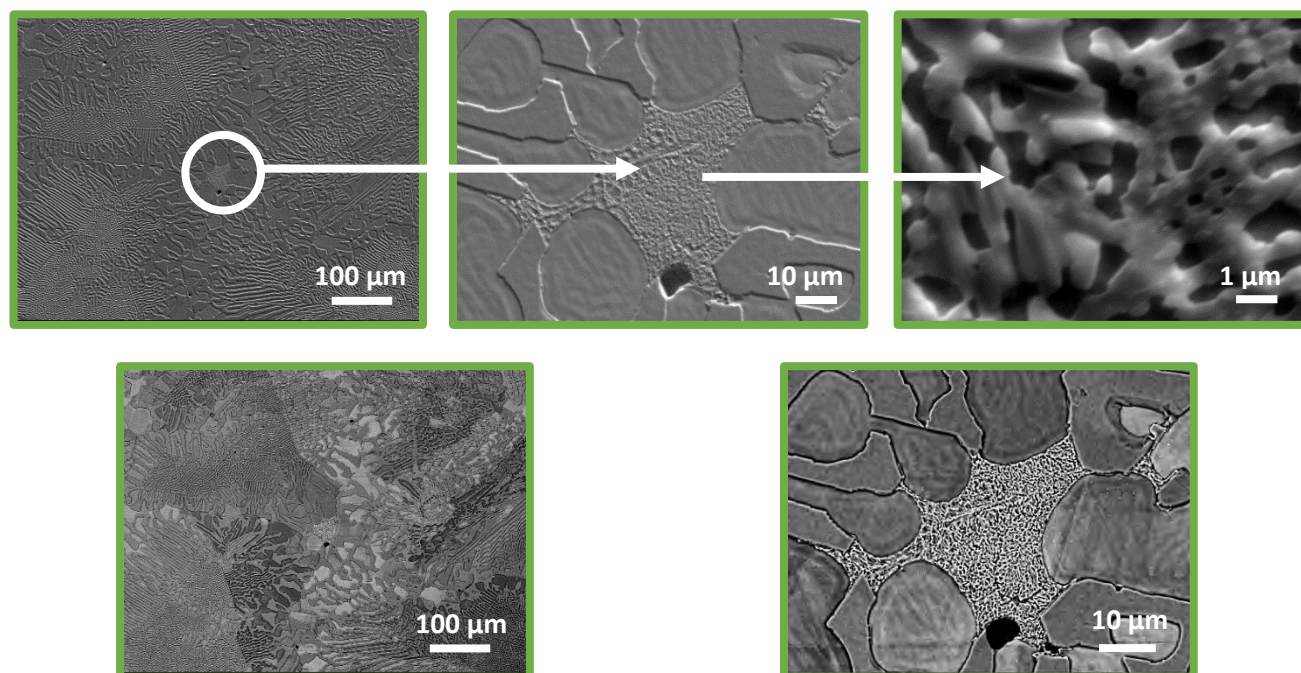


Figure III-8 : Clichés MEB en électrons secondaires (en haut) et en électrons rétrodiffusés (en bas) pour la bille de brasage du lot A (BNi-8)

Le même type de microstructure qu'en microscopie optique est observé. Il s'agit d'une microstructure eutectique avec, à certains endroits, un eutectique terminal possédant une microstructure très fine. Les clichés en électrons secondaires semblent faire apparaître une différence de relief entre les deux phases de l'eutectique. Une des deux phases est attaquée préférentiellement lors du polissage électrolytique. Les clichés en électrons rétrodiffusés montrent des contrastes chimiques en fonction des variations de gris. En effet, des zones apparaissent en gris clair presque blanches et correspondent à des phases constituées d'éléments chimiques avec un « Z » élevé, au contraire des zones qui ressortent en gris foncé.

Des analyses EDS ont ensuite été réalisées sur ce même échantillon afin de comprendre ces hétérogénéités de microstructure. La répartition du nickel, du manganèse, du silicium et du cuivre a été étudiée. Seules les cartographies en nickel ne sont pas présentées sur la Figure III-9 car cet élément est réparti de manière relativement homogène entre les différentes phases. Les clichés de gauche correspondent à une analyse globale, puis ceux du centre et ceux de droite correspondent à des analyses de plus en plus localisées. Les clichés de droite montrent l'analyse dans l'eutectique terminal présentant une microstructure très fine.



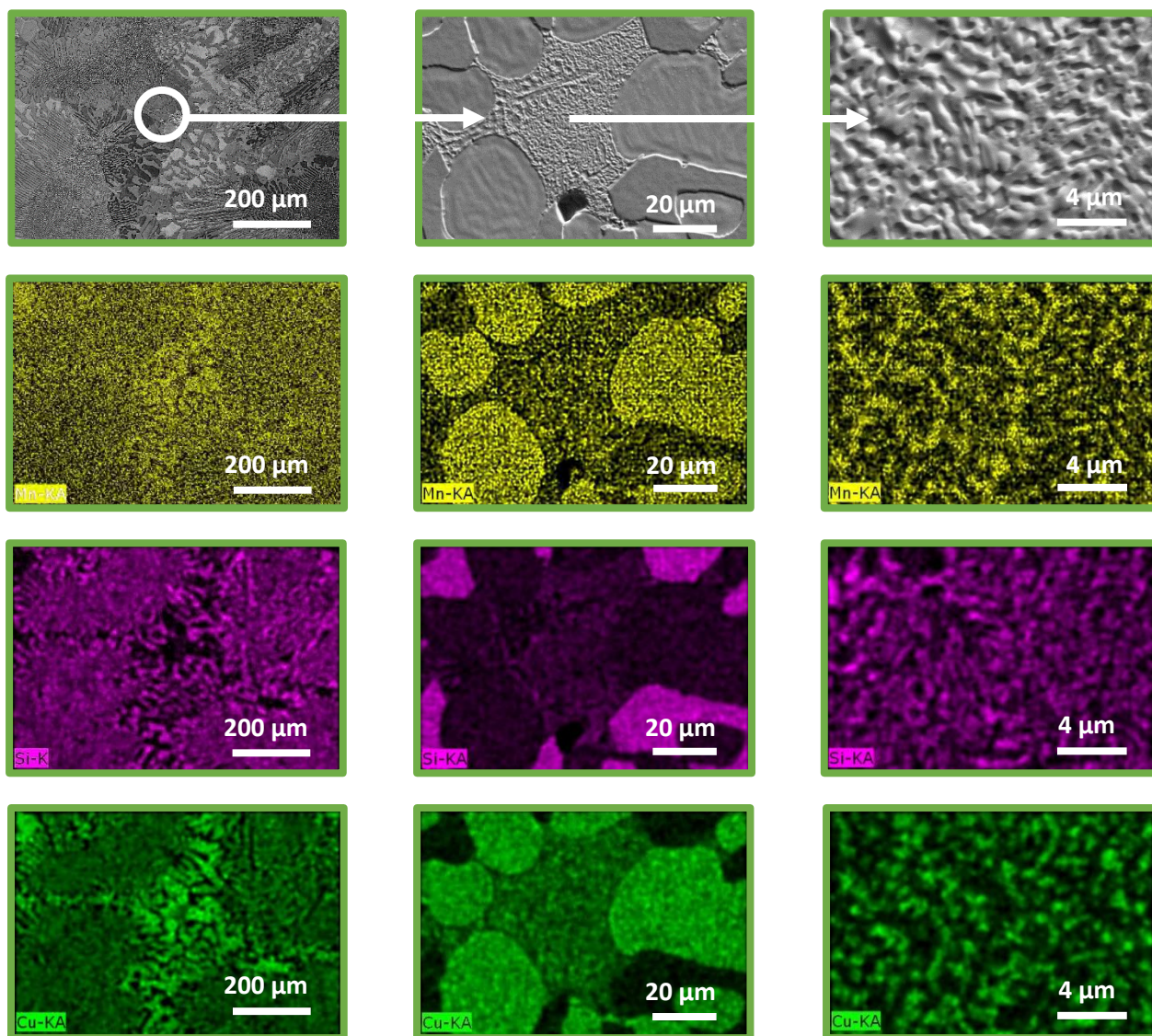


Figure III-9 : Cartographies EDS en manganèse, en silicium et en cuivre pour la bille de brasure du lot A (BNi-8)

Ces cartographies montrent une séparation franche entre le silicium et le cuivre. Le manganèse, quant à lui, semble être plus présent dans la phase riche en cuivre que dans la phase riche en silicium. Les analyses suivantes sont axées sur le silicium et le cuivre qui montrent un comportement particulier et semblent chacun appartenir à des phases différentes.

Pour le lot A, des cartographies complémentaires ont été faites à cœur et en périphérie de la bille de brasure car la microstructure n'est pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon avec à cœur des phases eutectiques et en périphérie, au contact de l'atmosphère, la présence de gros cristaux géométriques. Pour le lot B, la microstructure, composée de dendrites primaires et de phases eutectiques, est homogène sur l'ensemble de la bille. De ce fait, seule une cartographie au cœur de la bille a été réalisée. Comme précisé précédemment, le nickel est réparti de manière homogène et ne semble pas jouer sur la présence des différentes phases. La répartition du manganèse est moins homogène et cet élément se retrouve de préférence dans les phases riches en cuivre. C'est pourquoi seules les teneurs en silicium et en cuivre sont représentées, ainsi que l'association des deux éléments d'alliage. Les compositions sont données en pourcentage massique (%m). Les cartographies EDS sur la Figure III-10 et la Figure III-11 ont été réalisées sur la bille de brasure du lot A. La première a été faite au cœur et la deuxième en périphérie de la bille de brasure au niveau des gros cristaux géométriques.

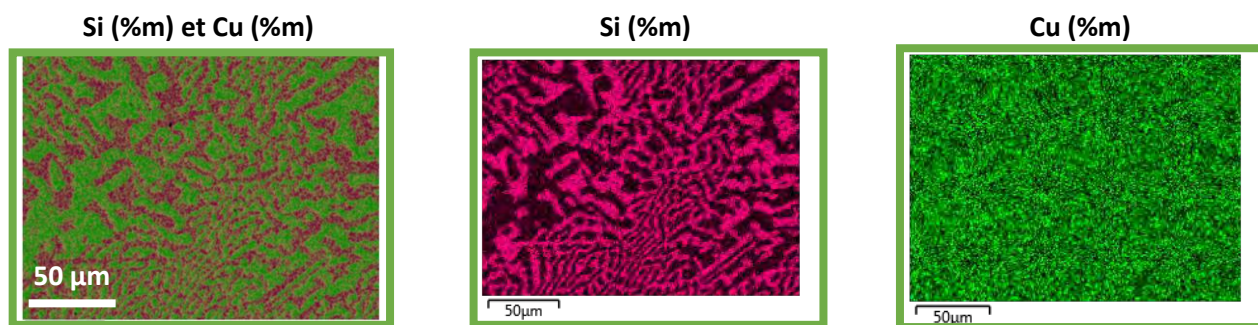


Figure III-10 : Cartographies EDS sur la bille de brasure pour le lot A (BNi-8), cœur de la bille de brasure

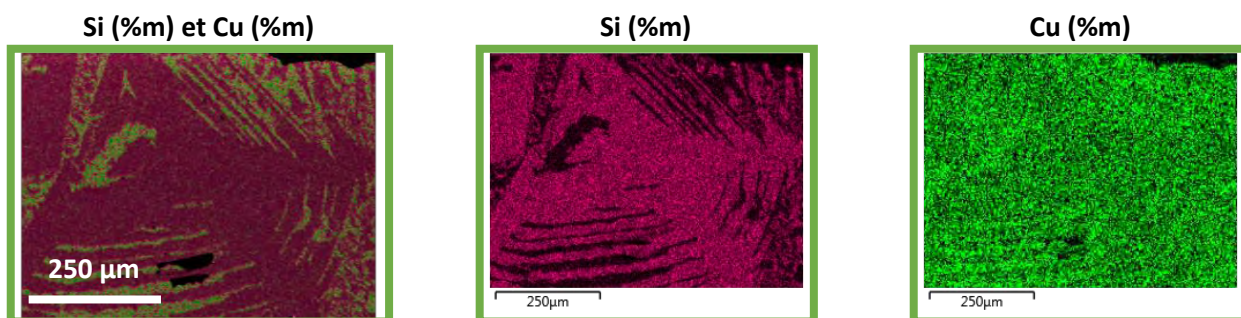


Figure III-11 : Cartographies EDS sur la bille de brasure pour le lot A (BNi-8), périphérie de la bille de brasure

Ces cartographies valident la séparation franche entre le silicium et le cuivre entre les deux différentes phases mises en évidence précédemment. De plus, les gros cristaux en périphérie de la bille pour le lot A sont très riches en silicium, comme une des deux phases de l'eutectique. Cependant, ces analyses ne permettent pas de savoir s'il s'agit de la même phase avec un gradient de composition chimique ou de deux phases différentes. Afin de valider ces phénomènes de ségrégation, des profils de composition chimique ont également été réalisés et confirment les résultats précédents. Les teneurs en nickel et en manganèse sont relativement homogènes tout le long du profil d'analyse. L'analyse EDS ne permet pas de mettre en évidence les faibles variations au niveau de la composition en manganèse. Soit l'analyse n'a pas duré assez longtemps, soit cette technique n'est pas suffisamment sensible. En revanche, la séparation entre le silicium et le cuivre est marquée et visible, comme montré sur la Figure III-12.



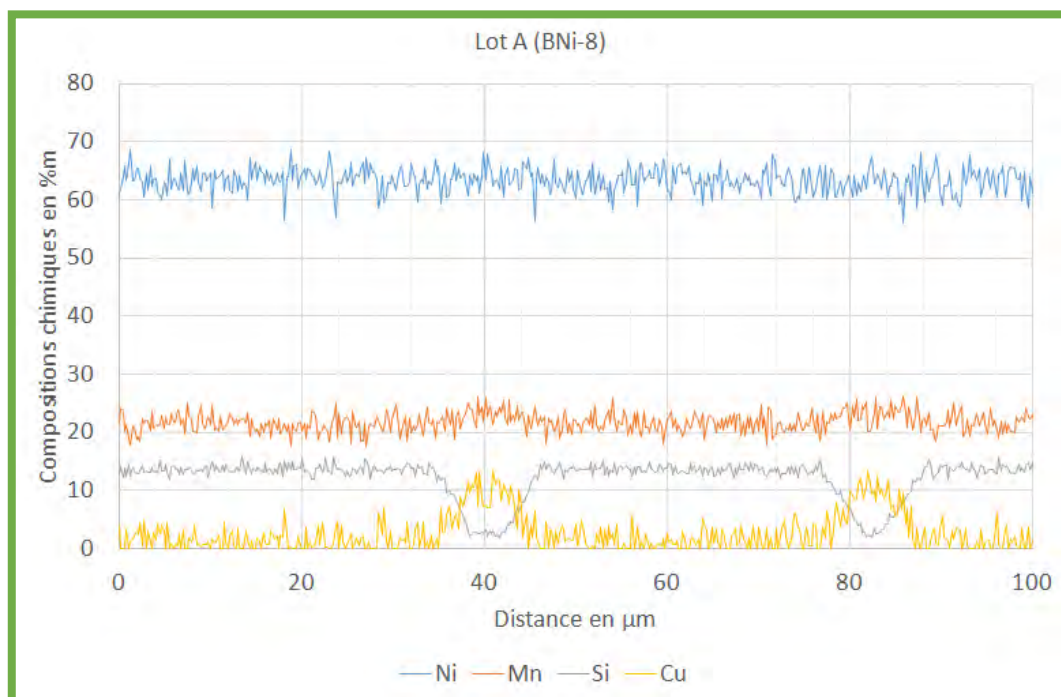


Figure III-12 : Profils d'analyse en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre (%m) pour le lot A (périphérie de la bille)

Afin de compléter ces résultats et d'améliorer la sensibilité des mesures, des profils de composition chimique ont été réalisés à la microsonde de Castaing. Cet outil possède une meilleure précision et permet d'avoir une composition affinée des différentes phases en présence. Pour les billes de brasure, un profil d'analyse a été effectué entre la partie en contact avec le creuset (fond plat de la bille) et la partie en contact avec l'atmosphère du four (arrondie de la bille). Un schéma explicatif est donné sur la Figure III-13. Les lettres D et A correspondent respectivement au début et à la fin de l'analyse (D pour départ et A pour arrivée).

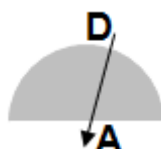


Figure III-13 : Schéma explicatif des analyses en coupe transverse réalisées à la microsonde de Castaing sur les billes de brasure (lot A et lot B)

Afin d'avoir un temps d'analyse raisonnable, le pas est fixé à 100 µm, permettant d'avoir environ 50 points d'analyse par bille de brasure. Les quatre principaux éléments présents dans la brasure ont été dosés : le nickel, le manganèse, le silicium et le cuivre.

Le profil d'analyse pour le lot A est présenté sur la Figure III-14.

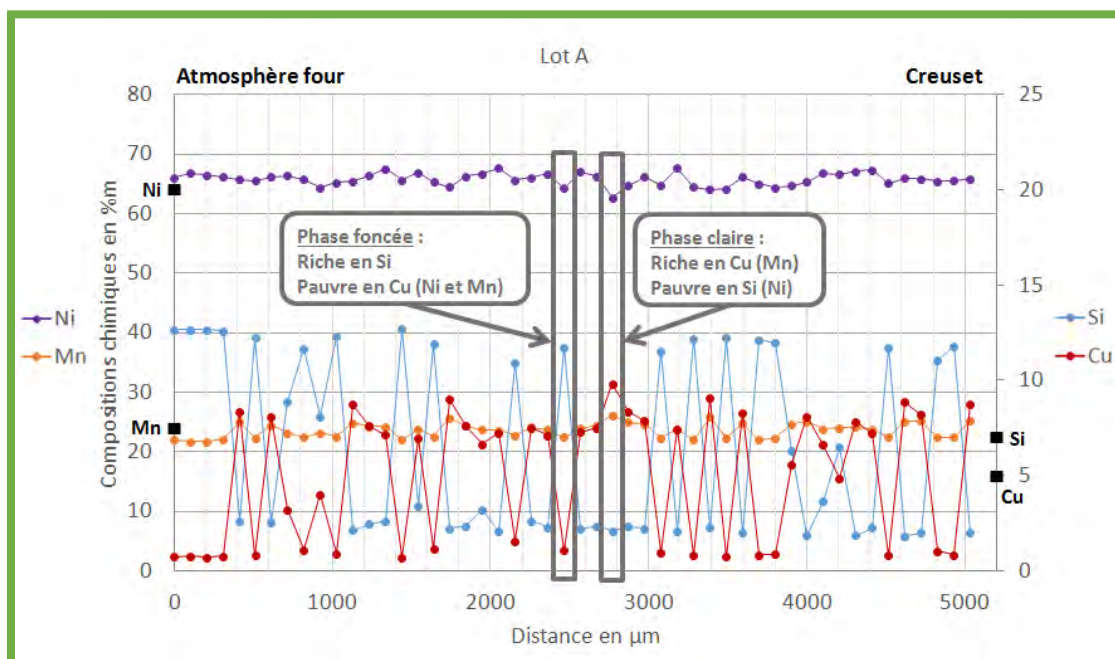


Figure III-14 : Profils d'analyse (EPMA) en coupe transverse pour le lot A (BNi-8)

Les points sur l'axe des ordonnées à gauche correspondent à la partie de la bille en contact avec l'atmosphère du four et les points sur l'axe des ordonnées à droite correspondent à la partie de la bille en contact avec le creuset en alumine. La composition chimique en masse (%m) de chacun des éléments se lit soit sur l'ordonnée de gauche, soit sur l'ordonnée de droite, en fonction de la position de chacun. A titre d'exemple, le nickel et le manganèse sont positionnés à gauche, leur teneur se lit donc sur l'ordonnée de gauche à l'inverse de la teneur en silicium et en cuivre. Les carrés noirs présents sur les deux ordonnées donnent la composition initiale moyenne des principaux éléments présents dans le métal d'apport. Les teneurs en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre sont respectivement de 64 %m, 24 %m, 7 %m et 5 %m.

En s'intéressant de plus près aux résultats d'analyse, on constate que la quantité de manganèse est constante sur l'ensemble de la bille de brasage. La sublimation et l'évaporation du manganèse, à cause de sa tension de vapeur élevée, sont donc limitées pour cette configuration, Figure III-15.

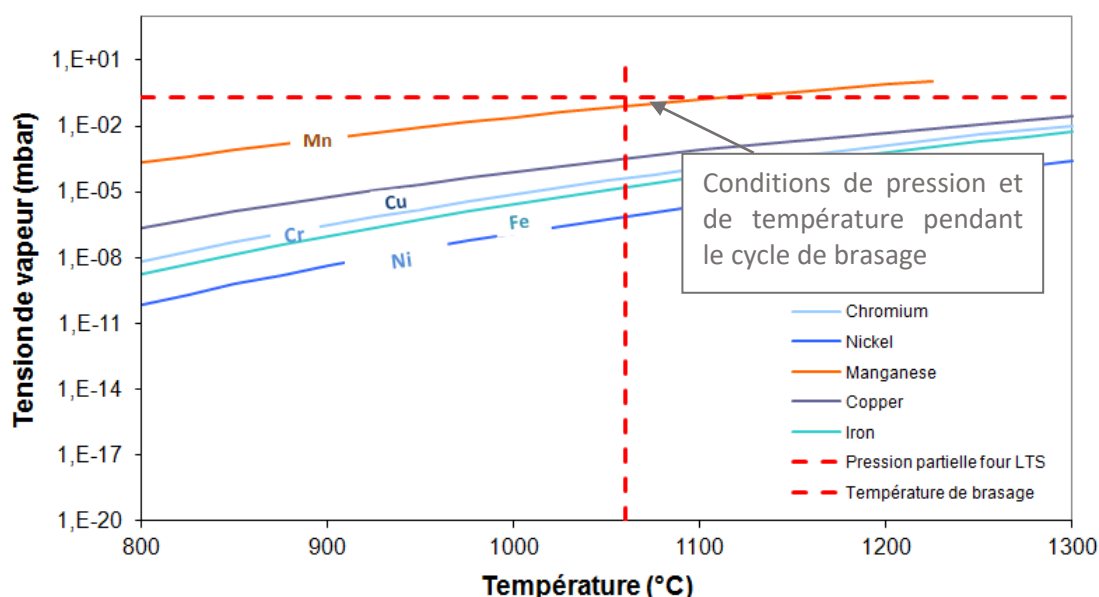


Figure III-15 : Tensions de vapeur des différents éléments constitutifs des matériaux étudiés [5]

Les teneurs en nickel sont également constantes sur l'ensemble de la bille. Enfin, les zones riches en silicium sont pauvres en cuivre et inversement. La séparation entre le silicium et le cuivre est donc confirmée.

Le profil d'analyse pour le lot B est maintenant présenté, Figure III-16.

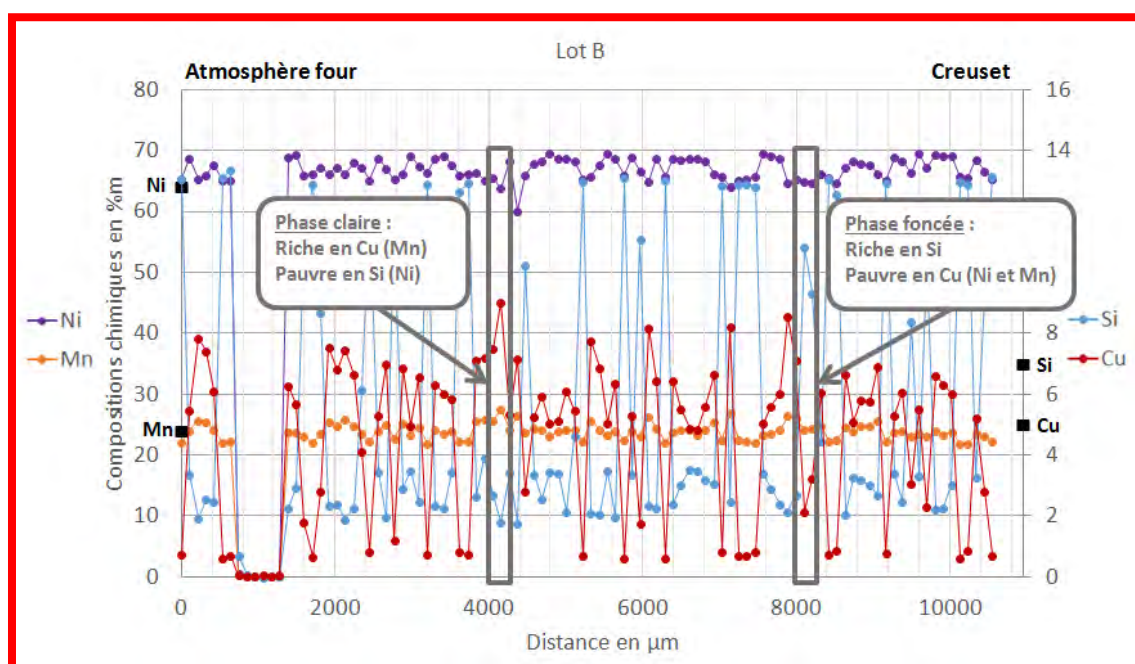


Figure III-16 : Profils d'analyse (EPMA) en coupe transverse pour le lot B (BNi-8)

Le principe est le même que précédemment. Les mêmes observations peuvent être faites. En effet, il n'y a pas de sublimation du manganèse et les phases riches en silicium sont pauvres en cuivre et inversement. Les quantités de nickel et de manganèse sont stables.

Grâce à ces analyses, l'existence de deux populations de concentration a été mise en évidence pour chaque élément. La composition chimique est soit comprise entre :

- 0 %m et 5 %m ou 5 %m et 10 %m pour le cuivre,
- 0 %m et 5 %m ou 10 %m et 15 %m pour le silicium,

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

- 20 %m et 25 %m ou 25 %m et 30 %m pour le manganèse,
- 60 %m et 65 %m ou 65 %m et 70 %m pour le nickel.

Des analyses supplémentaires à la microsonde de Castaing, cinq pointés par bille de brasure, ont également été réalisées sur les phases riches en silicium, Tableau III-4. De plus, cinq mesures supplémentaires ont été effectuées sur les gros cristaux présents en périphérie du lot A, sur la partie en contact avec l'atmosphère du four.

Tableau III-4 : Analyses supplémentaires à la microsonde de Castaing

Composition chimique (%m)	Ni			Mn			Si			Cu		
BNi-8	Bal.			Bal.			Bal.			Bal.		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
<b>Lot A</b> <b>Phases riches en Si</b>	64,5	65,6	<b>65,0</b>	22,0	22,5	<b>22,3</b>	12,0	12,4	<b>12,2</b>	0,8	1,0	<b>0,9</b>
<b>Lot A</b> <b>Cristaux</b>	65,5	66,4	<b>65,8</b>	21,5	21,8	<b>21,7</b>	12,6	12,8	<b>12,7</b>	0,7	0,9	<b>0,8</b>
<b>Lot B</b> <b>Phases riches en Si</b>	65,3	66,2	<b>65,7</b>	21,9	22,4	<b>22,2</b>	12,6	13,1	<b>12,8</b>	0,7	0,8	<b>0,7</b>

Une forte tendance se dégage. En effet, malgré le faible nombre d'analyse, les phases riches en silicium possèdent une composition chimique similaire à celle des gros cristaux en périphérie de la bille. Le cuivre est présent en très faible quantité dans ces phases riches en silicium.

Il est alors possible de schématiser les chemins de solidification en fonction de la teneur initiale en silicium pour les billes brasées dans les creusets dans l'enceinte industrielle, Figure III-17.

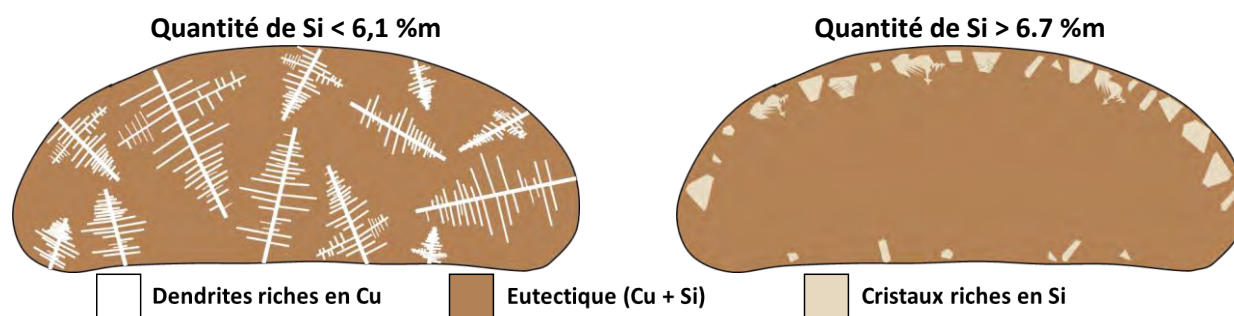


Figure III-17 : Chemins de solidification en fonction de la teneur initiale en silicium pour les billes de brasure (morphologie et composition des phases)

Pour des quantités de silicium inférieures à 6,1 %m, le processus de solidification commence par la croissance de dendrites primaires riches en cuivre et pour des quantités de silicium supérieures à 6,7 %m, il commence par la formation d'un chapelet de gros cristaux géométriques riches en silicium en périphérie des billes de brasure. Dans les deux cas, des phases eutectiques riches en cuivre et en silicium complètent la microstructure.

Afin de déterminer les phases en présence dans le métal d'apport, des analyses DRX ont été effectuées sur le lot A. La brasure à l'état initial a été étudiée en DRX à froid et en DRX à chaud jusqu'à 960 °C avec des paliers à 20 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C et 960 °C. Ces paliers, de 30 minutes environ, permettent de réaliser l'acquisition des spectres. Les températures ont été choisies de manière arbitraire, excepté la dernière qui est fonction de la température de solidus de la brasure. La vitesse de montée en température est de 5

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

K/min. L'échantillon, après DRX à chaud, a également été analysé en DRX à froid. Enfin, une bille de brasure ayant déjà subi un traitement thermique conforme au cycle de brasage a également été étudiée en DRX à froid.

Les résultats en DRX à froid pour la poudre et la bille de brasure après un cycle de brasage dans l'enceinte industrielle sont présentés sur la Figure III-18. La bille de brasure après le cycle de brasage a été coupée en deux puis polie jusqu'au grade 1200. L'état de surface n'est pas important mais la planéité de l'échantillon est primordiale afin de ne pas avoir de dédoublement de pics à cause de phases diffractant sur deux plans différents. Il ne faut pas tenir compte de la hauteur du tracé pour la bille de brasure car il a été décalé en ordonnée pour pouvoir être comparé avec l'autre échantillon.

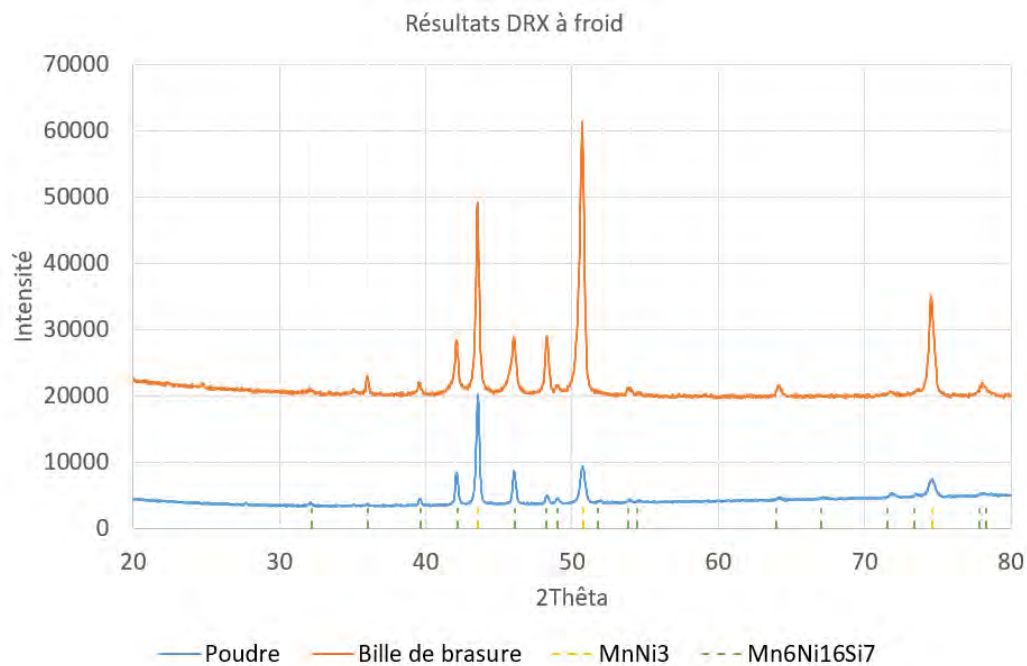


Figure III-18 : DRX à froid sur la poudre à l'état initial et sur la bille de brasure après un cycle de brasage (lot A)

Dans les deux cas, malgré des intensités différentes, les deux mêmes phases sont détectées : la phase  $\text{MnNi}_3$  et la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ , aussi appelé la phase G [6]. La poudre n'est donc pas amorphe à l'état initial mais cristallisée dans une moindre mesure, comparativement à la bille de brasure. En effet, comme montré sur la Figure III-19, le caractère amorphe d'un feuillard de BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B) est prouvé par un bruit de fond élevé sur le diagramme de diffraction. Au contraire, après le traitement thermique jusqu'à 930 °C, juste en-dessous de la température de fusion, les résultats pour le feuillard montrent la présence de pics bien définis caractéristiques d'un état cristallisé. Ils sont associés à la présence de deux phases, une phase Cubique à Faces Centrées (CFC) base nickel (environ 60 %) et une phase orthorhombique  $\text{Ni}_3\text{B}$  (environ 40 %). Un dernier petit pic est aussi détecté et peut seulement être relié au pic principal de diffraction du silicium pur [7].



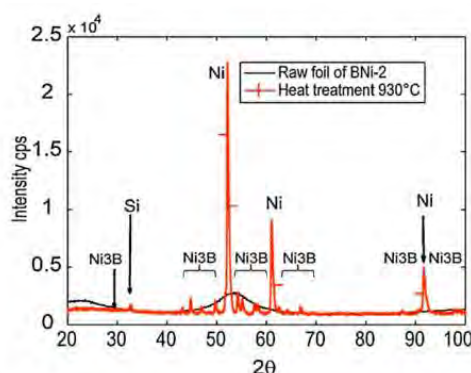


Figure III-19 : DRX sur un feuillard amorphe de BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B) à l'état initial et après un traitement thermique jusqu'à 930 °C [7]

De plus, le cycle de brasage dans l'enceinte industrielle ne semble pas modifier les phases initialement présentes dans les grains de poudre. Il n'y a pas non plus de création de nouvelles phases. Un grand nombre de coups est observé pour la bille de brasure. Ce phénomène est souvent associé à la fluorescence du fer mais ce dernier n'est présent qu'en trop faible quantité. Le manganèse est peut-être à l'origine de ce phénomène.

D'autres auteurs ont également trouvé une phase possédant la même structure cristallographique que la phase G. Le métal d'apport étudié était de la BNi-5 (Ni-20Cr-10Si), également sous forme de poudre. Le manganèse est remplacé par le chrome et la phase G devient donc  $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Le diffractogramme en DRX est présenté sur la Figure III-20 [2].

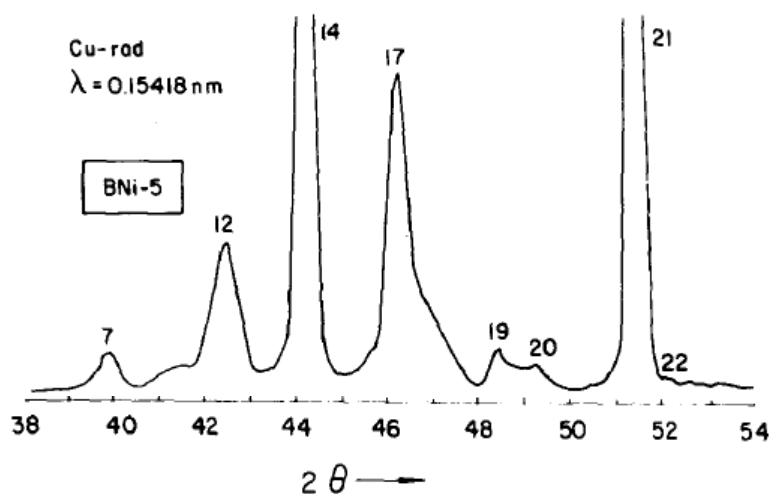


Figure III-20 : DRX sur la BNi-5 (Ni-20Cr-10Si) en poudre [2]

Les pics correspondant spécifiquement à la phase G sont le 7, le 12, le 17, le 20 et le 22 [2]. En revanche, les résultats diffèrent pour les échantillons ayant subi un cycle thermique. En effet, pour la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu), le signal de la phase G est amplifié pour la bille de brasure, tracé orange sur la Figure III-18, alors que dans le cas de la BNi-5 (Ni-20Cr-10Si), cette phase disparaît au profit de la phase  $\theta$  ( $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ) après un chauffage entre la température de solidus (1080 °C) et de liquidus (1135 °C), Figure III-21 [2].



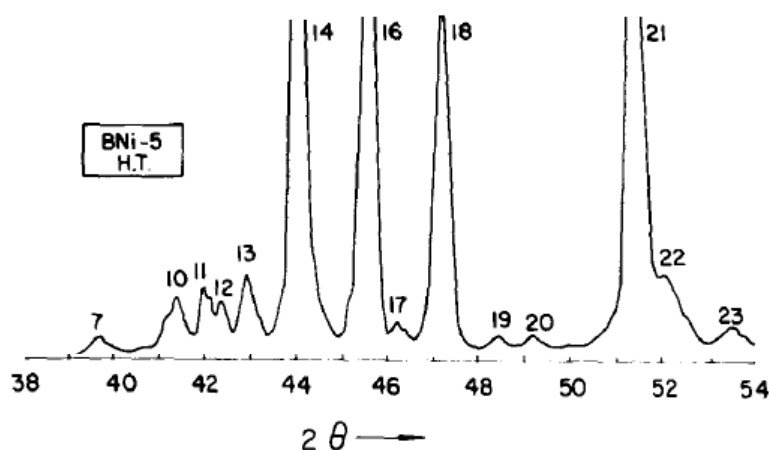


Figure III-21 : DRX sur la BNi-5 (Ni-20Cr-10Si) après traitement thermique entre les températures de solidus et de liquidus [2]

Les pics correspondant spécifiquement à la phase  $\theta$  sont le 10, le 11 et le 13 [2].

Le troisième échantillon analysé en DRX à froid correspond à la poudre testée en DRX à chaud jusqu'à 960 °C. Les résultats sont différents, Figure III-22. En effet, en plus des phases repérées précédemment ( $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ), les phases correspondantes au nickel, au  $\gamma$ -Ni et à l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) sont détectées. La présence d'oxydes de manganèse ( $\text{MnO}$ ) peut être due aux conditions environnementales qui sont différentes de celles utilisées dans l'enceinte industrielle. En DRX, un vide primaire est réalisé puis l'analyse se fait sous balayage d'argon à la pression atmosphérique alors que dans l'enceinte industrielle, le vide est secondaire et le brasage est conduit sous pression partielle d'argon. Concernant la présence de nickel et de  $\gamma$ -Ni, plusieurs paramètres différents peuvent en être à l'origine. En effet, les conditions de pression, les vitesses de montée en température, la température maximale vue par l'échantillon et les vitesses de refroidissement ont pu engendrer des modifications au niveau de la composition chimique et de la diffusion des éléments, et par conséquent des chemins de solidification différents.

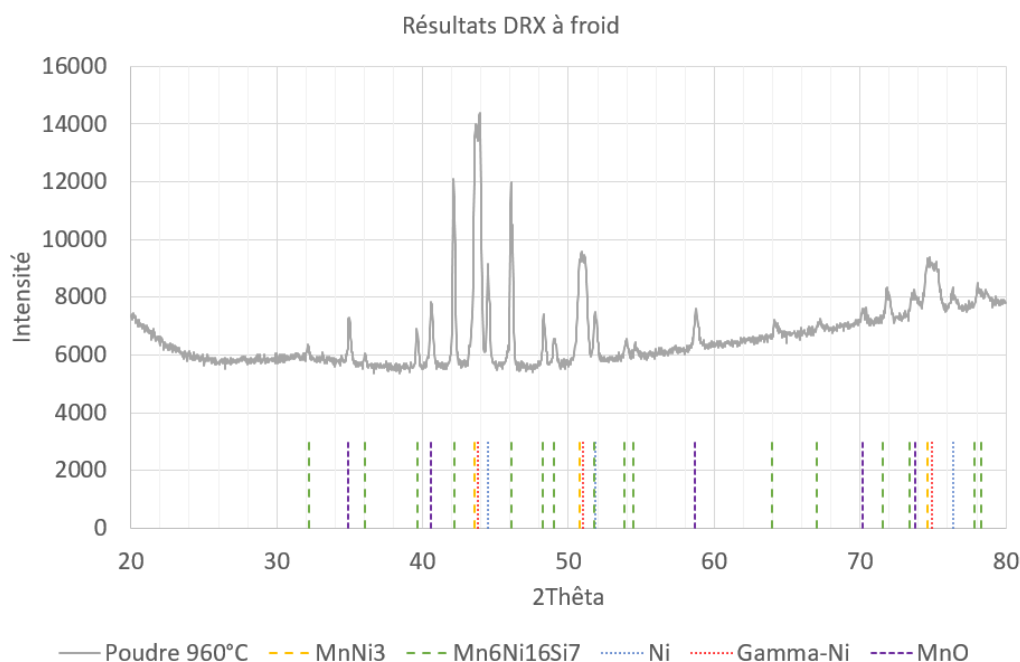


Figure III-22 : DRX à froid sur la poudre analysée en DRX à chaud jusqu'à 960 °C (lot A)

La Figure III-23 présente les résultats en DRX à chaud. Seuls les spectres à 200 °C, à 800 °C et à 960 °C sont détaillés. En effet, les spectres à 20 °C, à 400 °C et à 600 °C sont similaires à celui à 200 °C.

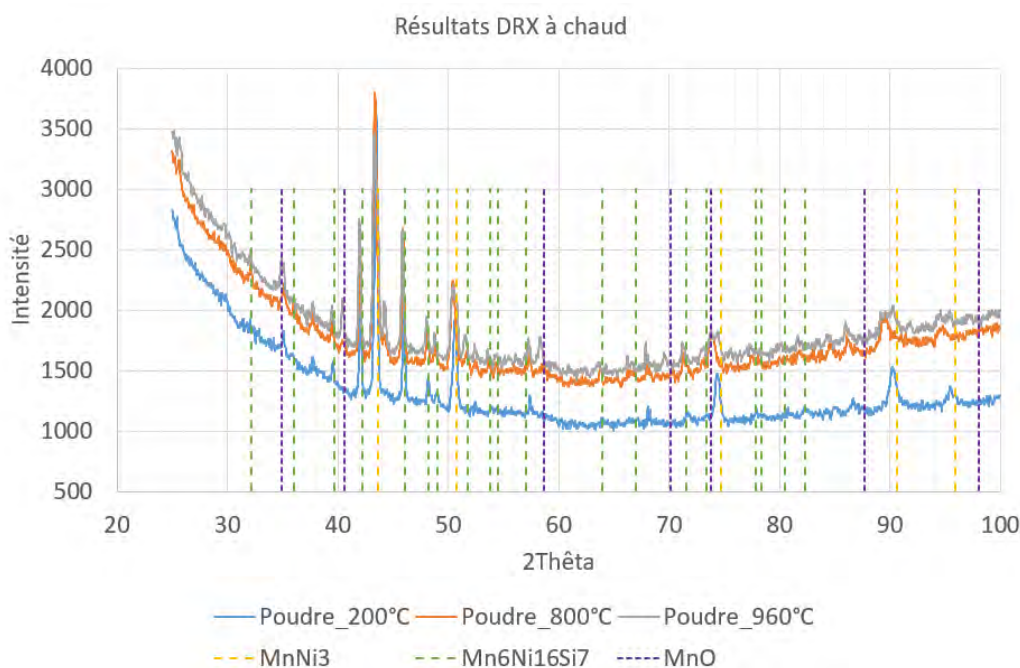


Figure III-23 : DRX à chaud sur la brasure à 200 °C, à 800 °C et à 960 °C (lot A)

Les phases  $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  se retrouvent quelle que soit la température, de 20 °C à 960 °C. L'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) apparaît seulement pour le balayage à 960 °C. La présence de cet oxyde provient d'une maîtrise imparfaite de l'atmosphère avec présence d'oxygène qui peut alors se combiner au manganèse pour former une couche d'oxydes. Lors de ce dernier balayage, des dédoublements de pics sont également observés. Ils peuvent correspondre à la transformation d'une solution solide en deux autres solutions solides. Les phases de nickel et de  $\gamma\text{-Ni}$  ne sont mises en évidence que sur ce même échantillon analysé en DRX à froid. Il semblerait donc que ces phases se soient formées pendant le refroidissement jusqu'à la température ambiante. Enfin, certains pics n'ont aucune phase attribuée, notamment pour  $2\theta \approx 38^\circ, 44^\circ, 68^\circ, 84^\circ, 86^\circ$  et  $95^\circ$ .

Ces analyses ont permis de mettre en évidence deux phases :  $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Il est possible que ces deux phases correspondent aux deux phases repérées précédemment, respectivement celle riche en cuivre et celle riche en silicium. Afin de valider ces hypothèses, des analyses supplémentaires ont été réalisées au MET sur ces deux phases de la bille de brasure du lot A. Les différentes phases sont définies grâce aux analyses EDS et les clichés de diffraction permettent de les identifier. Une micrographie de l'échantillon du lot A après préparation et avant analyse est présentée sur la Figure III-24.

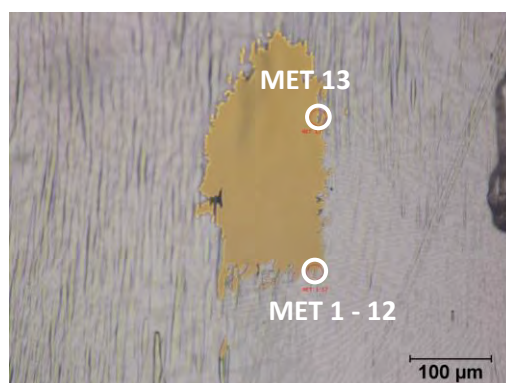


Figure III-24 : Micrographie optique de l'échantillon analysé au MET avec les zones d'intérêts repérées (lot A)

Des clichés MET sont présentés sur la Figure III-25, l'image de gauche et l'image au centre correspondent à la zone 1 - 12 et l'image de droite correspond à la zone 13.

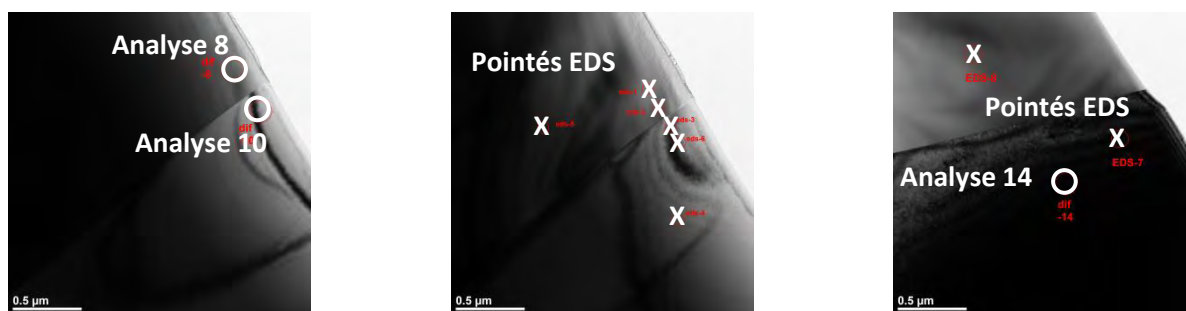


Figure III-25 : Clichés MET en champ clair avec le repérage des zones analysées en diffraction (cercle) et en EDS (croix)

Les pointés ont permis de valider la présence de deux phases. Les pointés 1, 2, 5 et 8 correspondent à la phase riche en silicium et les pointés 3, 4, 6 et 7 à celle riche en cuivre. Des joints de grains sont mis en évidence sur ces clichés. Les résultats pour l'analyse chimique sont détaillés ci-dessous.

Pour la phase riche en silicium, les valeurs suivantes ont été obtenues :

- Ni =  $65,7 \pm 1,2$  %m ou Ni =  $57,9 \pm 0,9$  %at,
- Mn =  $19,8 \pm 2,1$  %m ou Mn =  $18,6 \pm 2,2$  %at,
- Si =  $11,3 \pm 1,3$  %m ou Si =  $20,8 \pm 2,2$  %at,
- Cu =  $2,4 \pm 0,3$  %m ou Cu =  $2,0 \pm 0,2$  %at.

Pour la phase riche en cuivre, les teneurs sont données ci-dessous :

- Ni =  $65,4 \pm 2,4$  %m ou Ni =  $63,8 \pm 2,1$  %at,
- Mn =  $22,0 \pm 1,6$  %m ou Mn =  $23,0 \pm 1,8$  %at,
- Si =  $1,5 \pm 0,4$  %m ou Si =  $3,1 \pm 0,9$  %at,
- Cu =  $10,1 \pm 1,5$  %m ou Cu =  $9,1 \pm 1,4$  %at.

Les mêmes tendances que précédemment sont retrouvées avec une séparation franche du silicium et du cuivre. Afin de répondre au questionnement initial, les clichés de diffraction ont été analysés. L'analyse 8 correspond à la phase riche en silicium et les analyses 10 et 14 à la phase riche en cuivre. Les coupes de diffraction expérimentale et théorique, pour l'analyse 8, sont données sur la Figure III-26. Les intensités des plans marqués en rouge dans la coupe de diffraction théorique sont 10 fois plus importantes que les autres.



Figure III-26 : Coupes de diffraction expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) pour l'analyse 8

Les mesures des distances et des angles expérimentaux entre les plans sont données dans le Tableau III-5. Ils sont comparés aux valeurs théoriques pour la phase Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Tableau III-5 : Mesures des distances (à gauche) et des angles théoriques et expérimentaux (à droite) entre les plans (phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ , analyse 8)

Distance	Th.	Exp. ( $\pm 5\%$ )	Angle $\leq 90^\circ$	Th.	Exp. ( $\pm 2^\circ$ )
$d_{(1,-1,1)}$	6,448 Å	6,60 $\pm$ 0,33 Å	$(1,-1,1) (3,1,1)$	58,52°	59,0°
$d_{(3,1,1)}$	3,367 Å	3,39 $\pm$ 0,17 Å	$(3,1,1) (2,2,0)$	31,48°	31,0°
$d_{(2,2,0)}$	3,948 Å	3,97 $\pm$ 0,20 Å	$(2,2,0) (1,3,-1)$	31,48°	31,2°
$d_{(1,3,-1)}$	3,367 Å	3,40 $\pm$ 0,17 Å	$(1,3,-1) (-1,1,-1)$	58,52°	58,7°

Les distances expérimentales et les angles mesurés concordent très bien avec la coupe de diffraction calculée de  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  -CFC- de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (225) et de paramètres de maille  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c} = 11,1674$  Å, orientée en axe de zone  $[-1,1,2]$  [6]. La maille élémentaire obtenue à l'aide du logiciel CaRIne est représentée sur la Figure III-27. Les ronds roses, violets et verts représentent respectivement les atomes de manganèse, de nickel et de silicium.

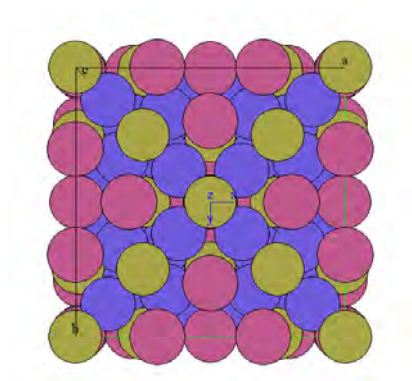


Figure III-27 : Maille élémentaire  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  avec le logiciel CaRIne

Pour la zone riche en cuivre, les coupes de diffraction expérimentale et théorique pour les analyses 10 et 14 sont données respectivement sur la Figure III-28 et sur la Figure III-29.



Figure III-28 : Coupes de diffraction expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) pour l'analyse 10

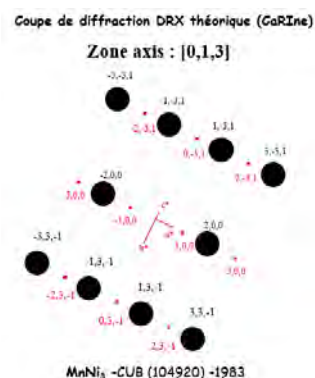
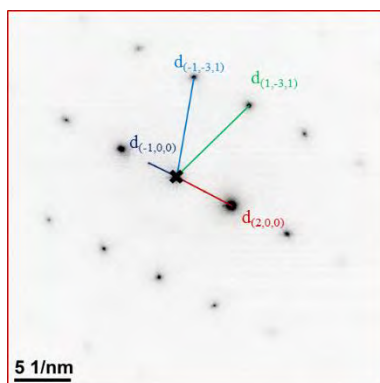


Figure III-29 : Coupes de diffraction expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) pour l'analyse 14

Les mesures des distances et des angles expérimentaux entre les plans sont données dans le Tableau III-6 pour l'analyse 10 et dans le Tableau III-7 pour l'analyse 14. Ils sont comparés aux valeurs théoriques pour la phase  $\text{MnNi}_3$ .

Tableau III-6 : Mesures des distances (à gauche) et des angles théoriques et expérimentaux (à droite) entre les plans (phase  $\text{MnNi}_3$ , analyse 10)

Distance	Th.	Exp. ( $\pm 5\%$ )
$d_{(0,-2,-2)}$	1,270 Å	$1,30 \pm 0,07$ Å
$d_{(1,-1,-1)}$	2,074 Å	$2,11 \pm 0,10$ Å
$d_{(2,0,0)}$	1,797 Å	$1,81 \pm 0,09$ Å
$d_{(1,1,1)}$	2,074 Å	$2,12 \pm 0,10$ Å
$d_{(-1,0,0)}$	3,593 Å	$3,63 \pm 0,18$ Å
$d_{(0,1,1)}$	2,541 Å	$2,63 \pm 0,18$ Å

Angle $\leq 90^\circ$	Th.	Exp. ( $\pm 2^\circ$ )
$(0,-2,-2)$ $(1,-1,-1)$	$35,26^\circ$	$35,6^\circ$
$(1,-1,-1)$ $(2,0,0)$	$54,74^\circ$	$54,1^\circ$
$(2,0,0)$ $(1,1,1)$	$54,74^\circ$	$54,3^\circ$
$(1,1,1)$ $(0,2,2)$	$35,26^\circ$	$36,1^\circ$
$(-1,0,0)$ $(0,1,1)$	$90,00^\circ$	$90,2^\circ$
$(-2,0,0)$ $(-1,0,0)$	$0,00^\circ$	$0,2^\circ$
$(0,2,2)$ $(0,1,1)$	$0,00^\circ$	$0,2^\circ$

Tableau III-7 : Mesures des distances (à gauche) et des angles théoriques et expérimentaux (à droite) entre les plans (phase  $\text{MnNi}_3$ , analyse 14)

Distance	Th.	Exp. ( $\pm 5\%$ )
$d_{(-1,-3,1)}$	1,083 Å	$1,12 \pm 0,06$ Å
$d_{(1,-3,1)}$	1,083 Å	$1,11 \pm 0,06$ Å
$d_{(2,0,0)}$	1,797 Å	$1,83 \pm 0,09$ Å
$d_{(-1,0,0)}$	3,593 Å	$3,65 \pm 0,18$ Å

Angle $\leq 90^\circ$	Th.	Exp. ( $\pm 2^\circ$ )
$(-1,-3,1)$ $(1,-3,1)$	$35,10^\circ$	$35,5^\circ$
$(1,-3,1)$ $(2,0,0)$	$72,45^\circ$	$72,0^\circ$
$(-2,0,0)$ $(-1,-3,1)$	$72,45^\circ$	$72,6^\circ$
$(-2,0,0)$ $(-1,0,0)$	$0,00^\circ$	$0,2^\circ$

Les distances expérimentales et les angles mesurés concordent très bien avec la coupe de diffraction calculée de  $\text{MnNi}_3$ -cubique- de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (221) et de paramètres de maille  $a = b = c = 3,593$  Å, orientée en axe de zone  $[0,1,-1]$  pour l'analyse 10 et  $[0,1,3]$  pour l'analyse 14 [8]. La maille élémentaire obtenue à l'aide du logiciel CaRine est représentée sur la Figure III-30. Le code couleur utilisé est le même que précédemment, les atomes roses et violets correspondent respectivement au manganèse et au nickel.

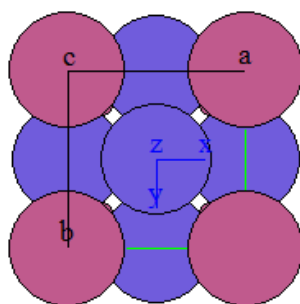


Figure III-30 : Maille élémentaire  $\text{MnNi}_3$  avec le logiciel CaRIne

Cependant, deux hypothèses sont avancées. La première consiste à dire que la phase est composée d'une matrice de nickel contenant des précipités cohérents de  $\text{MnNi}_3$ . La deuxième hypothèse suppose que l'ensemble de la phase est du  $\text{MnNi}_3$ . Entre la matrice de nickel et la phase  $\text{MnNi}_3$ , les paramètres de maille sont très proches,  $a = 3,5296 \text{ \AA}$  pour la Fcc\_A1 contre  $a = 3,593 \text{ \AA}$  pour la  $\text{L1}_2$  [9] [10]. Pour la structure Fcc\_A1, les atomes sont positionnés sur chaque sommet de la maille et au centre de chaque face. Pour la structure  $\text{L1}_2$ , les atomes à chaque sommet de la maille ne sont pas les mêmes que ceux au centre de chaque face.

L'identification des phases a alors permis l'analyse de l'échantillon du lot A en EBSD, Figure III-31. La phase rouge correspond à la phase  $\text{MnNi}_3$  et la phase bleue correspond à la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ .

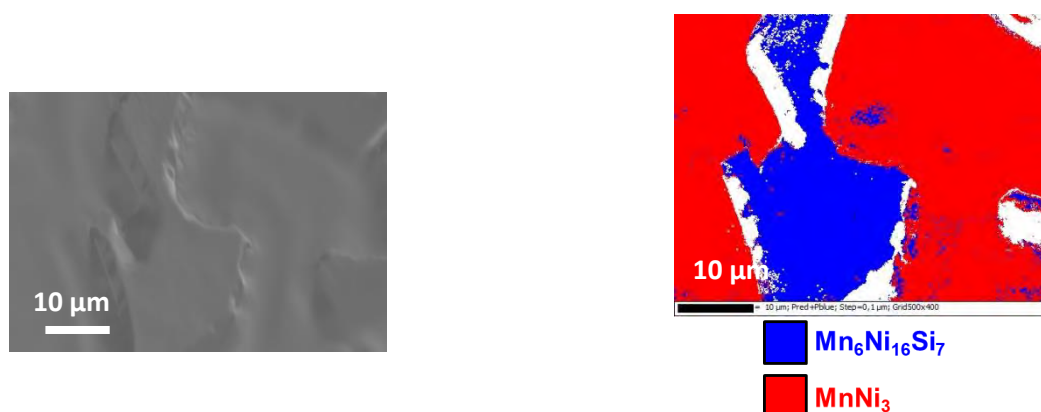


Figure III-31 : Analyses EBSD sur la bille de brasure pour le lot A (BNi-8)

Le pourcentage manquant (10,4 %) correspond au relief présent sur l'échantillon induit par le polissage électrolytique qui attaque préférentiellement une des deux phases et notamment celle pauvre en silicium, la  $\text{MnNi}_3$ .

Les dendrites primaires sont pauvres en silicium, elles correspondent donc à la phase  $\text{MnNi}_3$ . Au contraire, les gros cristaux géométriques sont riches en silicium et correspondent donc à la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Ces deux phases composent ensuite les phases eutectiques.

Pour les billes brasées dans les creusets en alumine dans l'enceinte industrielle, les microstructures peuvent donc être schématisées en fonction de leur teneur initiale en silicium comme montré sur la Figure III-32.



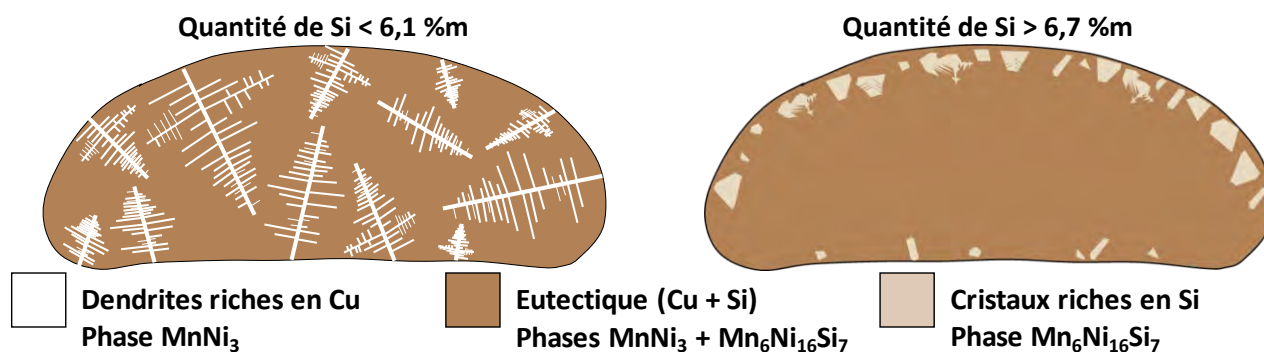


Figure III-32 : Chemins de solidification en fonction de la teneur initiale en silicium pour les billes de brasage (type de phase)

Les différents essais ont montré qu'il existe une relation forte entre la microstructure et la teneur en silicium. Afin de comprendre les chemins de solidification et l'effet des vitesses de refroidissement, une ATD a été réalisée sur le lot H contenant 7,5 %m de silicium. Une vitesse de refroidissement lente de 1 K/min, du même ordre de grandeur que celle réalisée dans le four industriel, devrait permettre la formation des gros cristaux observés en périphérie des échantillons. Comparativement, le lot B, contenant le taux de silicium le moins élevé (5,9 %m), est également testé selon les mêmes conditions. Les essais sont réalisés sous 1 bar d'argon. La vitesse de chauffage est de 5 K/min et la vitesse de refroidissement est fixée à 1 K/min jusqu'à 900 °C. Le poids des échantillons est similaire et vaut environ 260 mg. Les températures de fusion et de solidification ainsi que la proportion de phases non eutectiques (cristaux géométriques et phases primaires) sont présentées dans le Tableau III-8. La Figure III-33 décrit les courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification en ATD et la microstructure finale est montrée sur la Figure III-34.

Tableau III-8 : Températures de fusion et de solidification pour le lot B et pour le lot H sous 1 bar d'argon après une fusion (5 K/min) et une solidification (1 K/min)

Température (°C)	Fusion	Tf1	Tf2 (pente)	Tf3 (au pic)	Solidification	Ts1	Ts2 (pente)	Ts3 (au pic)
<b>Lot B - P atm d'argon</b>	1ère F	996	1016	1037/1056 (1,9 % de $\varphi_P$ )	1ère S	1039 (12,5 % de $\varphi_P$ )	1014	1008
<b>Lot H - P atm d'argon</b>	1ère F	983	1017	1035	1ère S	1038 (13,1 % de cristaux et 19,3 % de $\varphi_P$ )	1012	1010/1006

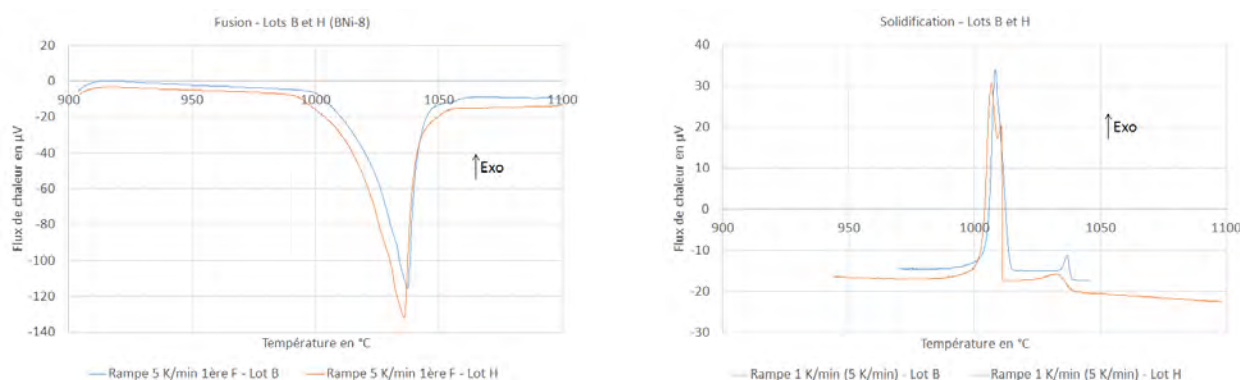


Figure III-33 : Courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification pour le lot B et pour le lot H sous 1 bar d'argon après une fusion (5 K/min) et une solidification (1 K/min)

Les courbes thermiques différentielles en fusion pour les deux échantillons sont similaires. La température de fin de fusion du lot B est décalée vers les hautes températures à cause de la faible proportion de dendrites primaires qu'il contient. En revanche, des différences sont observées pour les courbes thermiques différentielles lors de la solidification. Un pic supplémentaire est visible pour le lot H. Les trois pics sont alors



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

associés à la formation des gros cristaux géométriques, des dendrites primaires et des phases eutectiques. Le pourcentage des gros cristaux et des phases primaires est précisé dans le Tableau III-8.



Figure III-34 : Microstructures pour le lot B et pour le lot H sous 1 bar d'argon après une fusion (5 K/min) et une solidification (1 K/min)

L'observation des microstructures montrent, pour le lot H, l'apparition de gros cristaux géométriques en haut de l'échantillon au niveau de la zone au contact de l'atmosphère en plus des dendrites primaires et des phases eutectiques. La présence d'un troisième pic en ATD est associée à cette phase. Les espaces interdendritiques sont logiquement plus importants avec des vitesses de refroidissement de 1 K/min qu'à 10 K/min. Des analyses EDS sous forme de cartographies, Figure III-35, et de pointés, Figure III-36, ont été effectuées sur l'échantillon H afin de déterminer si la phase sous forme de dendrites primaires et celle sous forme de gros cristaux correspondent aux deux phases qui composent l'eutectique.

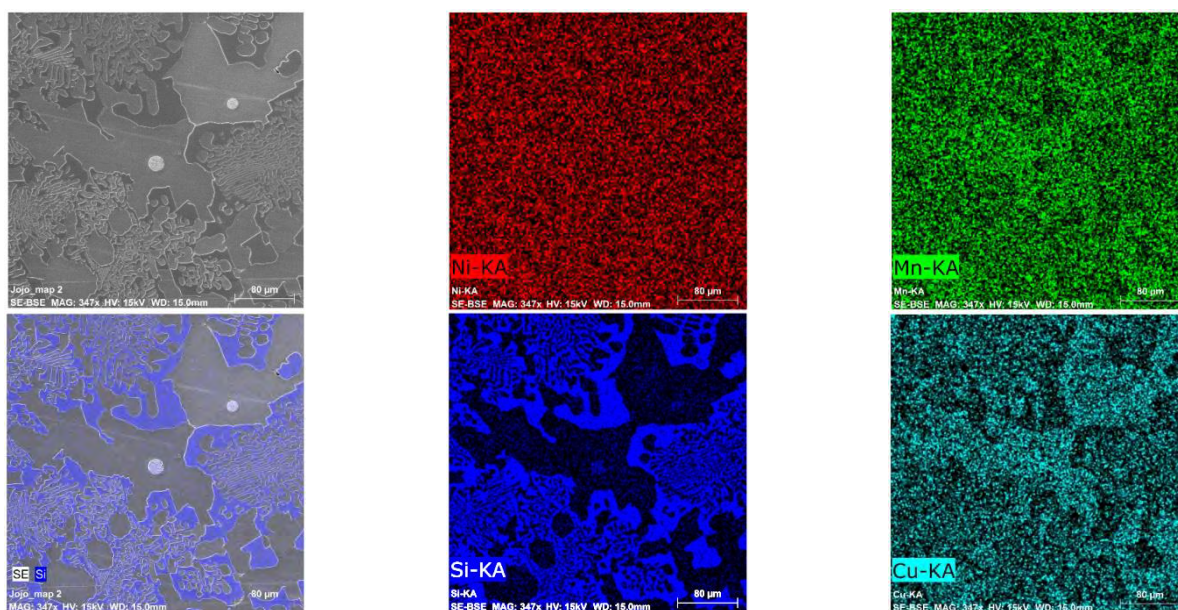


Figure III-35 : Cartographies EDS réalisées sur le lot H (BNi-8)

Les cartographies EDS montrent une séparation entre le silicium et le cuivre. Ce phénomène a déjà été mis en évidence précédemment sur les billes de brasage obtenues dans le four de brasage industriel. Malgré un temps d'acquisition relativement court, le nickel est réparti de manière homogène dans les deux phases alors que le manganèse semble avoir plus d'affinité avec le cuivre.

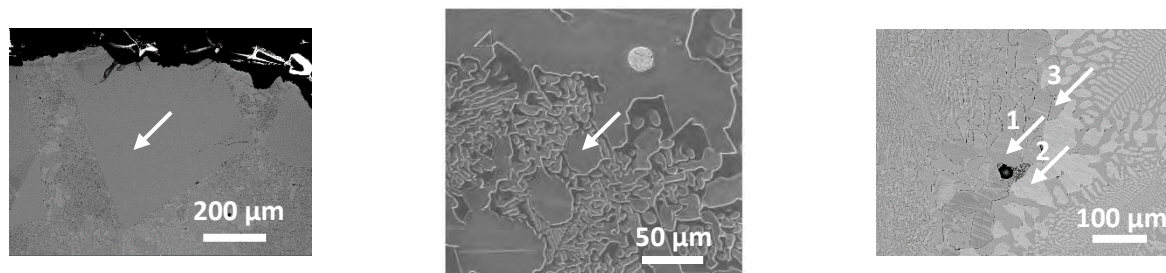


Figure III-36 : Pointés EDS réalisés sur les différentes phases mises en évidence

Les pointés EDS permettent d'obtenir des compositions chimiques quantitatives qui peuvent alors être comparées entre elles. Deux pointés ont été réalisés sur les gros cristaux géométriques, deux sur les dendrites primaires et trois sur les phases eutectiques car un contraste est visible et ce dernier peut être associé à une variation de composition chimique. Les résultats pour les différents pointés sont donnés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Composition chimique pour chacun des pointés EDS (%m)

Composition chimique (%m)	Cristal 1	Cristal 2	Dendrite 1	Dendrite 2	Eutectiques 1	Eutectiques 2	Eutectiques 3
<b>Ni</b>	64,2	64,5	64,9	64,6	60,3	60,4	62,8
<b>Mn</b>	22,1	21,7	25,0	25,7	27,9	27,8	23,1
<b>Si</b>	13,0	13,0	3,2	2,8	2,2	2,4	13,3
<b>Cu</b>	0,8	0,8	6,9	6,9	9,6	9,4	1,1

Les deux analyses chimiques sur les cristaux géométriques et sur les dendrites primaires sont respectivement très proches entre elles. Ensuite, au niveau des phases eutectiques, malgré le contraste de couleur, les pointés 1 et 2 correspondent à la même phase. Cette dernière a une composition très proche de celle des dendrites primaires avec une quantité plus importante de cuivre au détriment du nickel. Etant donné que la composition chimique n'est pas à l'origine du contraste observé, il est possible que ce dernier soit induit par une différence d'orientation cristalline. L'autre phase qui compose l'eutectique est, quant à elle, très proche chimiquement des gros cristaux géométriques avec une teneur en silicium élevée.

Ces résultats sont alors comparés aux analyses effectuées à la microsonde de Castaing qui sont plus qualitatives. L'ensemble des pointés effectués sur la bille du lot A et sur la bille du lot B a été classé en fonction de la teneur en silicium, de la concentration la plus importante à la plus faible, Figure III-37. Les teneurs en nickel et en manganèse se lisent sur les ordonnées de gauche et celles en silicium et en cuivre sur l'ordonnée de droite. Trois zones distinctes peuvent alors être définies. Les soixante premières valeurs correspondent aux phases riches en silicium, les valeurs entre 60 et 80 correspondent à des compositions intermédiaires et les valeurs au-delà de 80 correspondent aux phases pauvres en silicium. Les compositions intermédiaires correspondent sûrement à des analyses à cheval entre deux phases, notamment au niveau des phases eutectiques où la microstructure est fine.

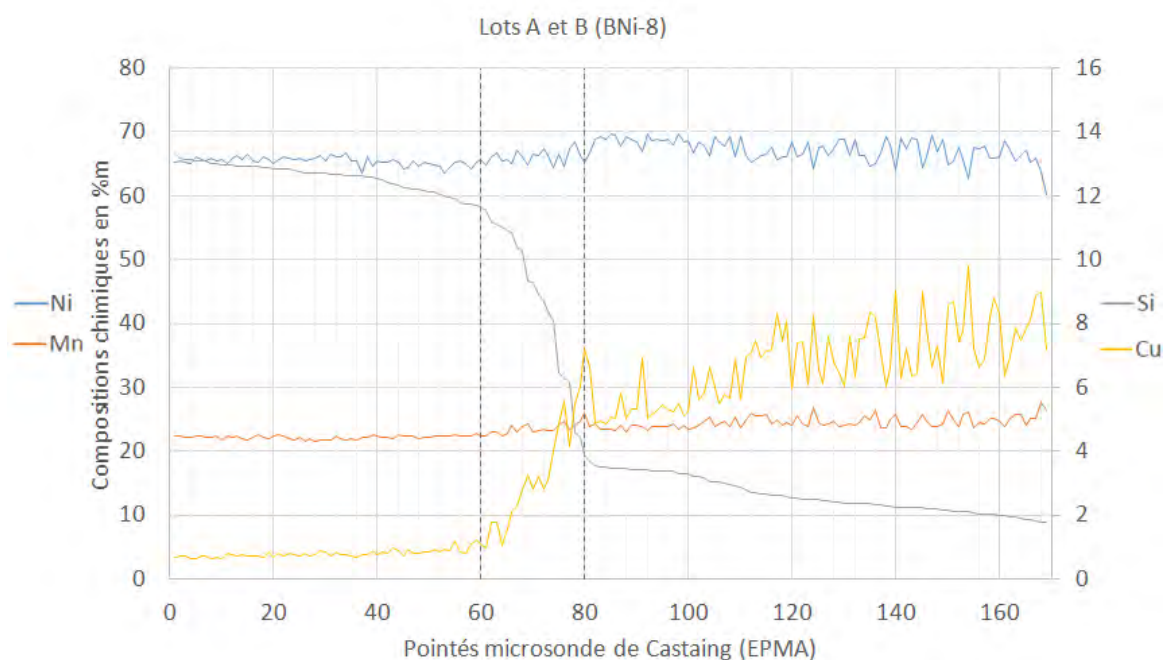


Figure III-37 : Profils d'analyse (EPMA) classés en fonction de la teneur en silicium, de la plus importante à la plus faible

Les teneurs moyennes en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre de la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  riche en silicium et de la phase  $\text{MnNi}_3$  pauvre en silicium, sont présentées dans le Tableau III-10. Elles sont issues des résultats à la microsonde de Castaing.

Tableau III-10 : Composition chimique moyenne (EPMA) en nickel, en manganèse, en silicium et en cuivre pour les phases  $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  (%m)

Composition chimique (%m)	Ni	Mn	Si	Cu
<b><math>\text{MnNi}_3</math></b>	$66,4 \pm 0,4$	$24,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,3$
<b><math>\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7</math></b>	$64,8 \pm 0,2$	$22,0 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$

En comparant ces résultats avec les pointés EDS, la composition chimique moyenne de la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  déterminée à la microsonde de Castaing correspond assez précisément à celle des cristaux 1 et 2 et à celle de l'eutectique 3. Dans le cas de la phase  $\text{MnNi}_3$ , sa composition, déterminée à la microsonde de Castaing, correspond à celle de l'eutectique 1 et de l'eutectique 2. La composition des dendrites primaires est cependant plus riche en cuivre au détriment du nickel. Il s'agit sûrement de la même phase mais avec un léger gradient de composition chimique qui a pu se produire pendant la solidification à cause des phénomènes d'interdiffusion.

La phase pauvre en silicium correspond donc à la phase  $\text{MnNi}_3$  et se présente sous forme de dendrites primaires. Les gros cristaux géométriques correspondent, quant à eux, à la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Ces deux phases composent ensuite les phases eutectiques.

Afin de valider cette hypothèse, l'échantillon H a été testé en ATD après deux fusions à 5 K/min et deux solidifications à 1 K/min et 10 K/min. La première solidification à 1 K/min privilégie la formation des gros cristaux géométriques. La deuxième fusion à 5 K/min permet de vérifier à quel moment cette phase fond et d'en déduire la chronologie de formation de ces différentes phases. Les températures de fusion et de solidification ainsi que la proportion de phases non eutectiques (cristaux géométriques et dendrites primaires) sont présentées dans le Tableau III-11. Les courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification en ATD sont décrits sur la Figure III-38 et la microstructure finale sur la Figure III-39.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Tableau III-11 : Températures de fusion et de solidification pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusion (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min et 10 K/min)

Température (°C)	Fusion	Tf1	Tf2 (pente)	Tf3 (au pic)	Solidification	Ts1	Ts2 (pente)	Ts3 (au pic)
<b>Lot H - P atm d'argon</b>	1ère F	991	1012	1035	1ère S	1036 (18,6 % de cristaux et 18,6 % de $\phi_p$ )	1006	1003
	2ème F	984	1011	1034	2ème S	1015 (13,0 % de cristaux)	998	983

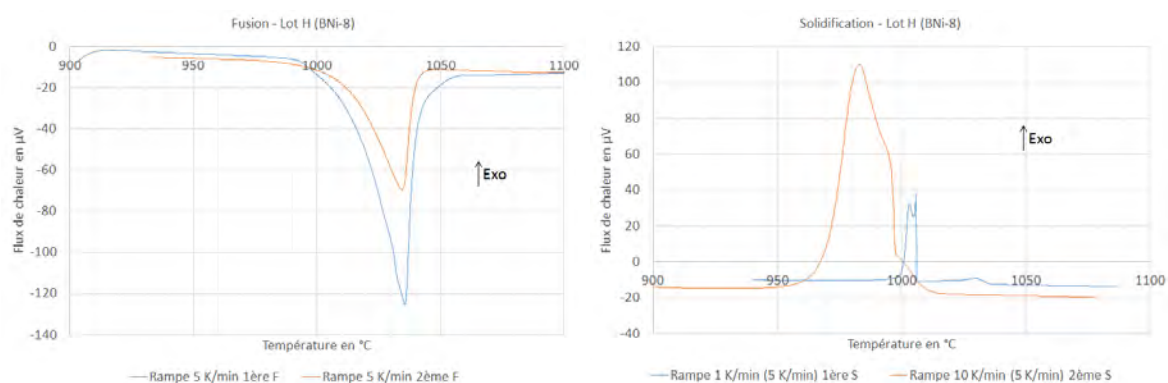


Figure III-38 : Courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusions (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min et 10 K/min)

Les températures de fusion sont assez similaires. Cependant, la surface des pics, calculée à partir des graphes représentant le flux de chaleur en fonction du temps, est différente. En effet, l'aire de la première fusion est plus importante que toutes les autres aires qui sont semblables entre elles. Ce phénomène n'avait pas été observé pour les deux ATD précédentes où la surface en fusion était égale à celle en solidification. Pour la première solidification, le comportement est le même que précédemment avec la mise en évidence de trois pics. La deuxième solidification est décalée vers les basses températures et un seul gros pic est visible mais avec plusieurs changements de pente.



Figure III-39 : Microstructure pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusion (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min et 10 K/min)

L'examen de la microstructure finale montre l'absence de phases primaires sous forme de dendrites primaires et seuls les gros cristaux et les phases eutectiques sont visibles. Les gros cristaux géométriques ne sont pas seulement présents sur la partie de l'échantillon au contact de l'atmosphère, ils se retrouvent également sur la partie basse au niveau du creuset en alumine.



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Entre la première et la deuxième fusion, les dendrites primaires ne sont plus visibles et seuls les gros cristaux géométriques sont présents. Etant donné que ces derniers se forment seulement pour des vitesses de refroidissement lentes (de l'ordre de 1 K/min) et qu'ils sont présents après le refroidissement à 5 K/min, il est possible qu'ils se soient formés pendant la première solidification et que la température de refusion soit ensuite trop faible pour les faire totalement disparaître.

Le lot H a été à nouveau testé en ATD après deux fusions à 5 K/min et deux solidifications à 1 K/min. Les températures de fusion et de solidification ainsi que les pourcentages de phases non eutectiques (cristaux géométriques et dendrites primaires) en ATD sont présentés dans le Tableau III-12. Les courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification sont décrites sur la Figure III-40.

Tableau III-12 : Températures de fusion et de solidification pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusion (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min)

Température (°C)	Fusion	Tf1	Tf2 (pente)	Tf3 (au pic)	Solidification	Ts1	Ts2 (pente)	Ts3 (au pic)
<b>Lot H - P atm d'argon</b>	1ère F	990	1023	1037	1ère S	1037 (15,7 % de cristaux et 5,3 % de $\varphi_p$ )	1017	1008
	2ème F	984	1011	1036	2ème S	1035 (17,6 % de cristaux)	1016	1008

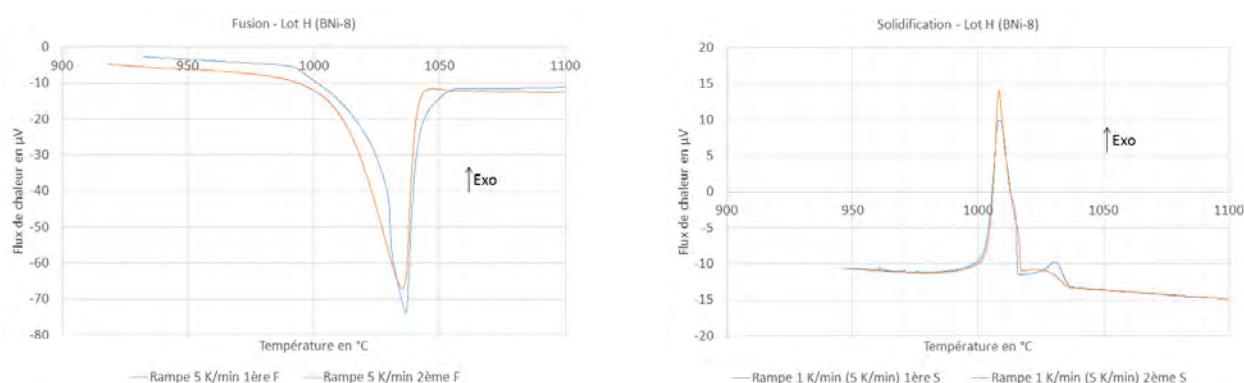


Figure III-40 : Courbes thermiques différentielles lors de la fusion et de la solidification pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusions (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min)

Les courbes thermiques différentielles en fusion sont similaires entre la première et la deuxième fusion. Pour la solidification, le signal ATD indique la présence d'une autre phase en plus des phases eutectiques.

La microstructure finale est présentée sur la Figure III-41.



Figure III-41 : Microstructure pour le lot H sous 1 bar d'argon après deux fusion (5 K/min) et deux solidifications (1 K/min)

La microstructure se compose de gros cristaux géométriques et de phases eutectiques. Lors de la deuxième fusion, seul le pic eutectique est visible, ce qui laisse penser que les gros cristaux, qui se sont formés lors du premier refroidissement, ne sont pas refondus lors de la deuxième chauffe. De plus, il semblerait que le signal ATD ne rejoigne pas immédiatement la ligne de base, ce qui laisse penser que les gros cristaux sont seulement partiellement fondus jusqu'à environ 1100 °C.

La microstructure des échantillons est alors composée :

- de phases eutectiques,
- de dendrites primaires et de phases eutectiques,
- de gros cristaux géométriques, de dendrites primaires et de phases eutectiques,
- de gros cristaux géométriques et de phases eutectiques.

Afin d'aider à la compréhension de la mise en œuvre de cette microstructure, chaque diagramme binaire est présenté : Mn-Ni, Mn-Si, Ni-Si sur la Figure III-42 et Cu-Ni, Cu-Mn sur la Figure III-43 et Cu-Si sur la Figure III-44.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

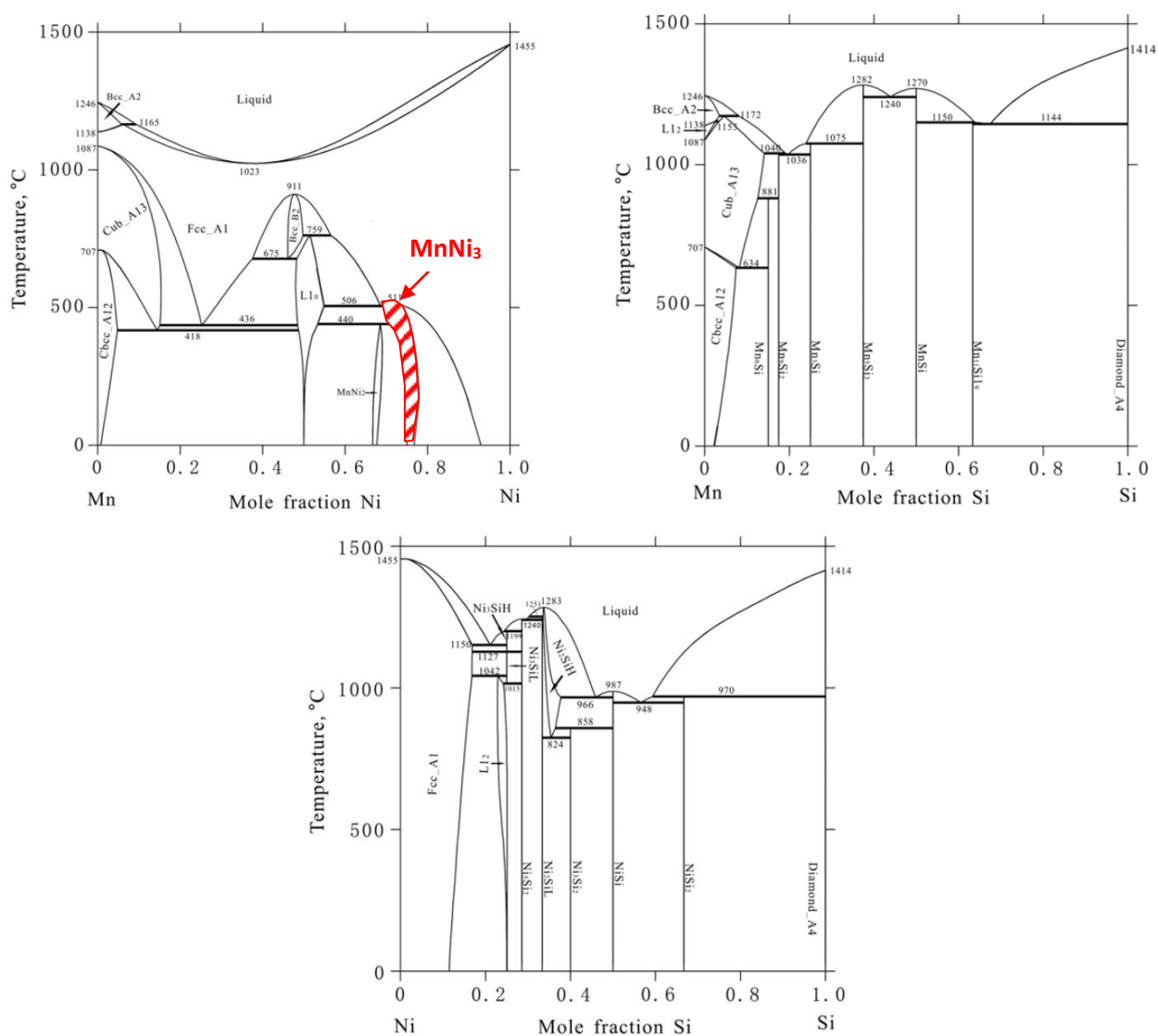


Figure III-42 : Diagrammes de phases binaires Mn-Ni, Mn-Si et Ni-Si issus du calcul [9]

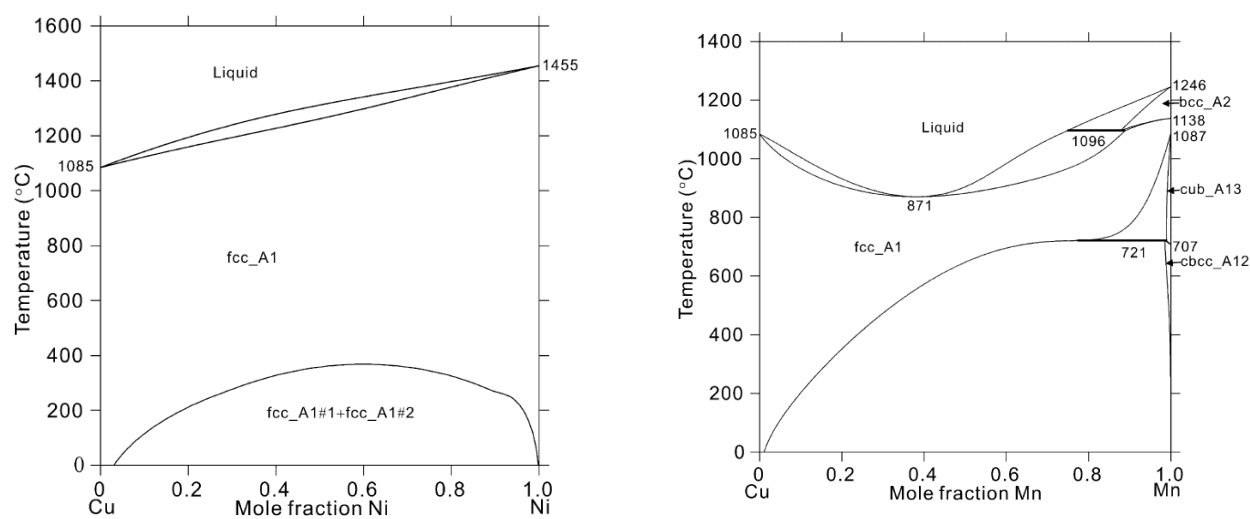


Figure III-43 : Diagrammes de phases binaires Cu-Ni et Cu-Mn issus du calcul [10]



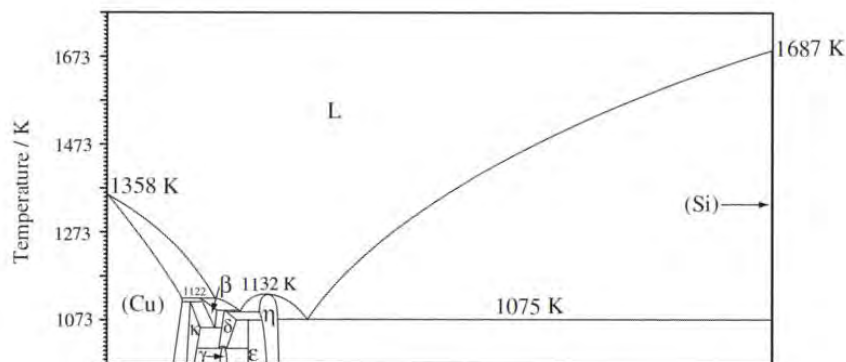


Figure III-44 : Diagramme de phase binaire Cu-Si issu du calcul [11]

Le diagramme binaire Mn-Ni permet de visualiser la phase  $\text{MnNi}_3$ . A l'équilibre, le diagramme de phase Mn-Ni montre que la phase Fcc\_A1 se transforme en  $\text{MnNi}_3$ . La structure de la phase Fcc\_A1 est composée d'un atome de manganèse ou de nickel sur chaque sommet de la maille et au milieu de chacune des faces. Les vitesses de refroidissement lentes permettent de s'approcher de cet état d'équilibre et donc favorisent la formation de cette phase.

De plus, la fin du signal ATD pour des températures inférieures à 800 °C montre une transformation de phase autour de 550 °C environ pouvant concorder avec le diagramme d'équilibre Mn-Ni et la formation de la phase  $\text{MnNi}_3$ , Figure III-45.

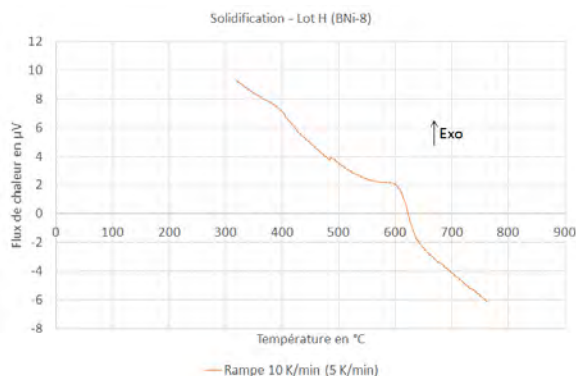


Figure III-45 : Courbe thermique différentielle lors de la solidification pour le lot H pour des températures inférieures à 800 °C sous 1 bar d'argon (vitesse de refroidissement de 10 K/min à partir de 900 °C)

D'après les diagrammes binaires Cu-Ni et Cu-Mn, la solubilité du cuivre dans le nickel et dans le manganèse est importante. Il est fort probable que la phase  $\text{MnNi}_3$  soit poly-constituée (Ni,Mn,Cu) et les atomes de cuivre occupent indifféremment des sites correspondant aux atomes de nickel et aux atomes de manganèse.

Le système ternaire Mn-Ni-Si est maintenant présenté. Par hypothèse, la teneur en cuivre a été ajoutée à celle du nickel car ces deux éléments sont miscibles. La projection du liquidus issue du calcul pour le système Mn-Ni-Si est présentée sur la Figure III-46. La croix noire correspond à la composition initiale de la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu). La teneur cumulée en nickel et en cuivre est de 63,0 %at, celle en manganèse de 23,5 %at et celle en silicium de 13,5 %at. La zone hachurée en bleu correspond à la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . La croix bleue marque la position de la composition de la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  définie par analyses à la microsonde de Castaing. La teneur cumulée en nickel et cuivre est de 56,9 %at, celle en manganèse de 20,4 %at et celle en silicium de 22,7 %at.

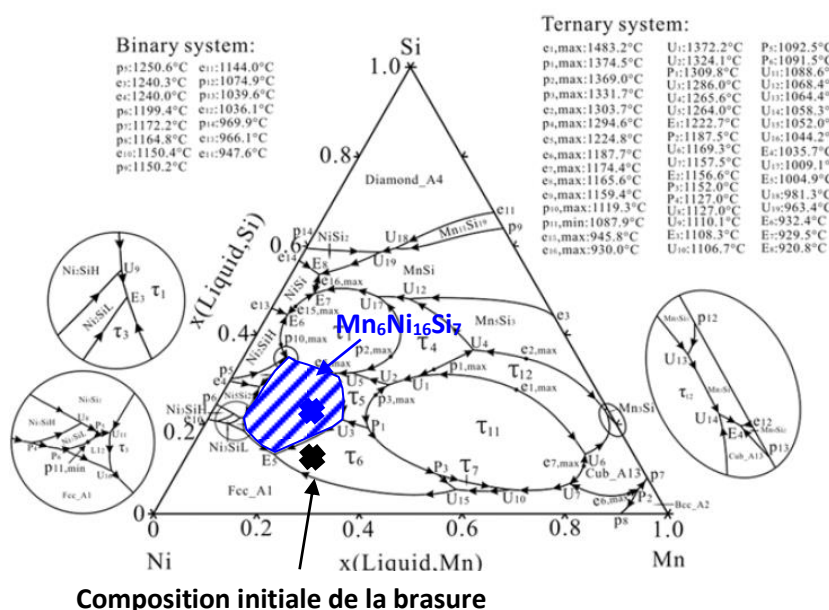


Figure III-46 : Projection du liquidus pour le système Ni-Mn-Si issue du calcul [9]

D'après le diagramme ternaire, l'eutectique le plus proche est le  $E_5$  (Liquide  $\rightarrow$  Fcc\_A1 +  $\tau_3$  +  $\tau_6$ ) à une température de  $1004,9^\circ\text{C}$  d'après les calculs. Les températures obtenues précédemment en ATD sont du même ordre de grandeur.  $\tau_3$  correspond à la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  et  $\tau_6$  correspond à la phase  $\text{Mn}_1(\text{Ni}, \text{Si})_2$ .

La Figure III-47 présente la section isotherme validée expérimentalement à  $1000^\circ\text{C}$ . Comme précédemment, la croix noire correspond à la position de la composition initiale de la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu). L'étoile bleue indique la position de la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  et la croix grise indique la position de la composition de la phase  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  déterminée par analyses à la microsonde de Castaing.

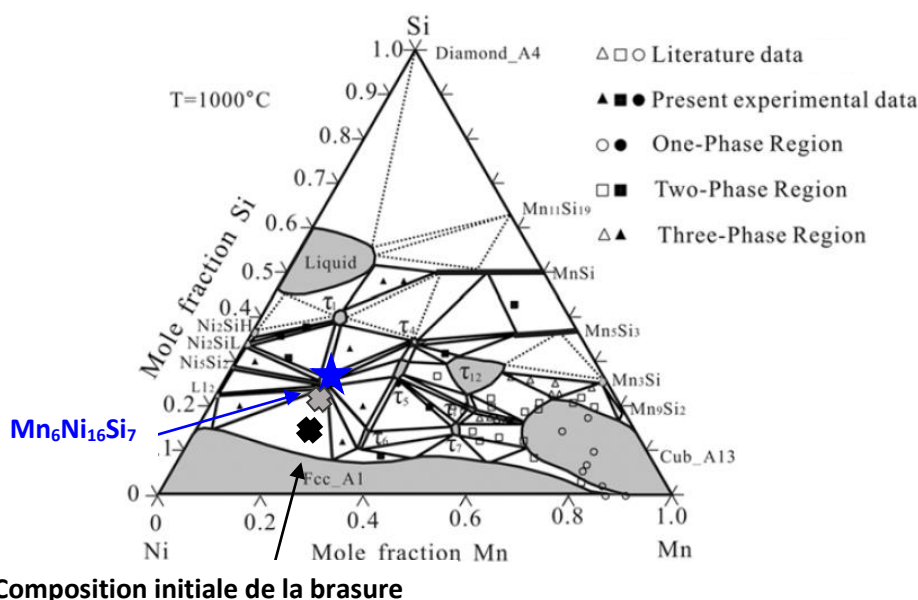


Figure III-47 : Section isotherme validée expérimentalement à  $1000^\circ\text{C}$  à partir des données de Hu et al. [9] et de Bardos et al. [12]

La zone où se trouve la composition initiale de la brasure n'a pas été étudiée par les auteurs Hu et al. [9] contrairement aux deux zones adjacentes. Les zones de gauche et de droite correspondent respectivement à l'étude de l'alliage  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{74}\text{Si}_{20}$  et à l'étude de l'alliage  $\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{58}\text{Si}_{12}$ . Les microstructures après un revenu de 15 jours à  $1000^\circ\text{C}$  sont reportées sur la Figure III-48.

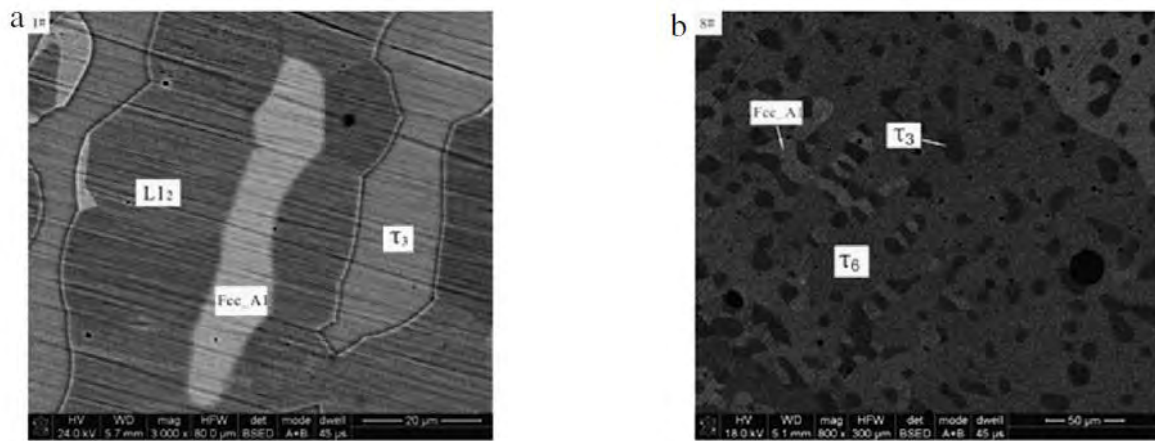


Figure III-48 : Microstructures pour l'alliage Mn<sub>6</sub>Ni<sub>74</sub>Si<sub>20</sub> (à gauche) et l'alliage Mn<sub>30</sub>Ni<sub>58</sub>Si<sub>12</sub> (à droite) après un revenu de 15 jours à 1000 °C [9]

Pour l'alliage Mn<sub>6</sub>Ni<sub>74</sub>Si<sub>20</sub> et l'alliage Mn<sub>30</sub>Ni<sub>58</sub>Si<sub>12</sub>, la microstructure finale est respectivement composée de Fcc\_A1, de L1<sub>2</sub> et de τ<sub>3</sub> et de Fcc\_A1, de τ<sub>3</sub> et de τ<sub>6</sub>. [9]. La zone correspondant à la composition initiale de la BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu) se trouve alors dans un domaine biphasé Fcc\_A1/τ<sub>3</sub> d'après le diagramme. Comme vu précédemment, la phase Fcc\_A1 se transforme ensuite probablement en MnNi<sub>3</sub> qui doit correspondre à une solution solide ordonnée de même structure où les atomes de cuivre occupent des sites correspondant aux atomes de nickel et aux atomes de manganèse.

Selon la microstructure finale, différents chemins de solidification sont donc envisageables. Si la composition chimique initiale correspond à celle de l'eutectique, la microstructure est composée de e-MnNi<sub>3</sub> et de e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> (e pour eutectiques). Cependant, de faibles variations de composition chimiques éloignent la composition chimique de la brasure de celle de l'eutectique. Deux cas de figure se présentent alors, les lots appauvris ou enrichis en silicium.

Dans le premier cas, la solidification commence par la formation de la phase p-Fcc\_A1 (p pour primaires), définie comme étant une solution solide désordonnée (Ni,Mn,Cu), sous formes de dendrites primaires riches en nickel, en manganèse et en cuivre. Le liquide s'enrichit alors en silicium. L'alliage est arbitrairement hypoeutectique. Une fois la température eutectique atteinte, les phases eutectiques e-MnNi<sub>3</sub> et e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> se forment, Figure III-49. Pendant un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, la transformation de la phase p-Fcc\_A1 en p-MnNi<sub>3</sub> peut se produire d'après le diagramme binaire Mn-Ni.

Dans le second cas, pour les lots initialement riches en silicium, l'alliage est arbitrairement hypereutectique. La solidification débute alors par la formation de gros cristaux géométriques p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>. L'alliage est alors fortement appauvri en silicium à cause de la formation de ces gros cristaux. Il est alors envisageable que la composition chimique du liquide restante passe de l'autre côté de l'eutectique et devienne donc hypoeutectique. La formation de dendrites primaires p-Fcc\_A1 est alors observée. Elles cohabitent donc avec les gros cristaux géométriques. La solidification se poursuit ensuite par la formation des phases eutectiques e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>. La transformation p-Fcc\_A1 en p-MnNi<sub>3</sub> se produit finalement pendant le refroidissement lent d'après le diagramme Mn-Ni.

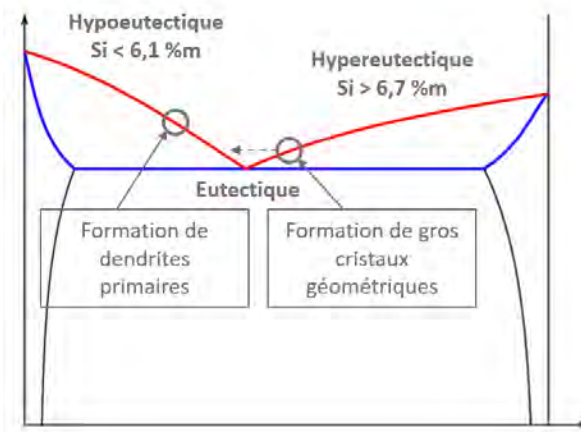


Figure III-49 : Solidification pour un alliage hypo ou hyper-eutectique

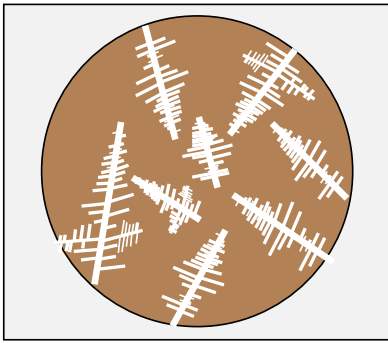
Pour ce qui concerne les gros cristaux géométriques, ils se retrouvent la plupart du temps en surface des échantillons, au contact de l'atmosphère. Cependant, ils sont aussi observés au niveau des zones où l'échantillon est en contact avec le creuset. Ils se forment donc en début de solidification à condition que les vitesses de refroidissement soient suffisamment lentes pour encourager leur formation. Pour expliquer la plus grande quantité de gros cristaux géométriques au niveau de la surface des échantillons, plusieurs scénarii sont possibles. Premier scénario, les gros cristaux géométriques se forment préférentiellement en périphérie de la bille à cause du contact avec l'atmosphère. Deuxième scénario, ces gros cristaux géométriques sont très riches en silicium, et sont donc par hypothèse moins denses que le reste du liquide. En effet, la densité moyenne du silicium pur est de l'ordre de  $2,33 \text{ g/cm}^3$  contre environ  $7,7 \text{ g/cm}^3$  pour ce type de brasage base nickel. Une fois que les gros cristaux sont formés, ils ont tendance à remonter en surface et à surnager dans le bain liquide. Les cristaux qui se forment en bas de l'échantillon, au contact du creuset en alumine, ne peuvent pas remonter à la surface à cause de leur encombrement d'une part et à cause du front de solidification d'autre part.

Dans certains cas, particulièrement pour les lots riches en silicium et pour des conditions de refroidissement spécifiques, notamment des vitesses de refroidissement lentes, il n'y a pas croissance de phases primaires dendritiques p-Fcc\_A1 mais seulement de la phase p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> sous forme de gros cristaux géométriques. L'alliage reste donc hypereutectique et la composition chimique ne s'appauvrit pas suffisamment en silicium pour passer de l'autre côté de l'eutectique et former des dendrites primaires riches en cuivre. Ce cas de figure a été observé pour les billes brasées dans les creusets en alumine dans l'enceinte de brasage industrielle et pour les échantillons en ATD fusionnés deux fois et solidifiés au moins à une reprise avec une vitesse de refroidissement lente, typiquement  $1 \text{ K/min}$ . De plus, il semblerait que la température de refusion de cette phase soit largement supérieure à la température de brasage. En effet, la deuxième fusion en ATD n'a pas permis d'éliminer cette phase une fois qu'elle a été formée lors de la première solidification. Après la formation de la phase p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>, le liquide se solidifie en phases eutectiques e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>.

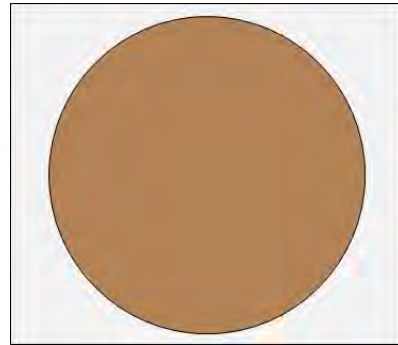
Dans tous les cas, la dernière fraction de liquide piégée se solidifie en un eutectique terminal de microstructure très fine.

Les quatre types de microstructure sont schématisés sur la Figure III-50. L'eutectique terminal n'est pas représenté mais ce dernier est présent dans tous les cas.

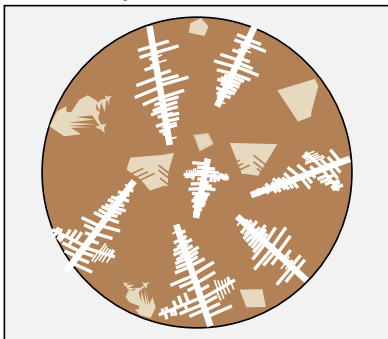
**A) Microstructure composée de dendrites primaires (p-Fcc\_A1 puis p-MnNi<sub>3</sub>) et de phases eutectiques (e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>)**



**B) Microstructure composée de phases eutectiques (e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>)**



**C) Microstructure composée de gros cristaux (p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>), de dendrites primaires (p-Fcc\_A1 puis p-MnNi<sub>3</sub>) et de phases eutectiques (e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>)**



**D) Microstructure composée de gros cristaux (p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>) et de phases eutectiques (e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>)**



Figure III-50 : Différents types de microstructure obtenus en ATD et dans les creusets placés dans le four de brasage industriel

Dans le cas des creusets placés dans le four de brasage industriel, seules les microstructures A et D ont été observées. La microstructure A a été obtenue pour des lots présentant des teneurs en silicium inférieures à 6,1 %m et la microstructure D pour des teneurs en silicium supérieures à 6,7 %m. Les microstructures B et C ont seulement été observées dans le cas des traitements en ATD.

Grâce à l'ATD, il a été possible de former ces gros cristaux géométriques. Ils semblent donc plus dépendants de la quantité de silicium et des vitesses de refroidissement que du réservoir en éléments chimiques. En effet, le rapport surface/volume entre les creusets d'ATD et ceux dans le four de brasage industriel n'est pas le même. La surface en contact avec l'atmosphère est environ 15 fois plus grande dans le cas du creuset placé dans le four de brasage industriel avec un volume de poudre environ 50 fois plus important. Cependant, dans les deux cas, la formation des gros cristaux géométriques a été possible.

#### Synthèse intermédiaire :

*Les évolutions métallurgiques à l'issue du cycle de brasage sont fortement dépendantes, d'une part, de la composition chimique initiale de la brasure et d'autre part, des conditions de brasage et notamment des vitesses de refroidissement. La comparaison des différents lots de brasure a permis de mettre en évidence un important gradient de microstructure induit par la teneur en silicium. Les échantillons sont alors composés de phases eutectiques : e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> et e-MnNi<sub>3</sub>, accompagnées de dendrites primaires : p-MnNi<sub>3</sub>, solution solide ordonnée (Ni,Mn,Cu), ou de gros cristaux géométriques : p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> ou des deux. Plus le lot de brasure est riche en silicium, plus la présence des gros cristaux géométriques est observée. Cependant, leur formation est aussi dépendante des vitesses de refroidissement lentes qui sont réalisées dans le four de brasage industriel.*

Ces évolutions métallurgiques ont ensuite été corrélées au comportement mécanique. Les résultats font l'objet de la partie suivante.


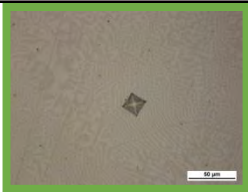

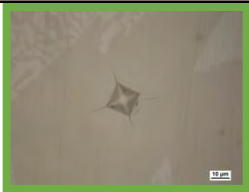



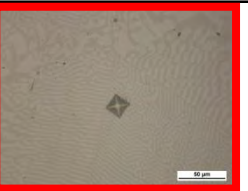

### 3. Relations entre microstructures et propriétés mécaniques

La microstructure de la brasure est très hétérogène et contient différentes phases avec des gradients de composition chimique très importants sur de très petites échelles. Il est donc intéressant de faire le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques associées en réalisant des essais de dureté (microdureté et nanodureté). Les lots A et B ont déjà été caractérisés à l'état de réception sous forme de poudre et vont maintenant être comparés aux propriétés des billes de brasure, c'est-à-dire la poudre après un cycle de brasage dans un creuset en alumine dans l'enceinte industrielle.

Les différentes phases mises en évidence ont été testées indépendamment, c'est-à-dire les phases p-MnNi<sub>3</sub>, p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> et e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>. Pour chaque phase analysée, entre quatre et cinq essais de microdureté sont réalisés. Les valeurs de dureté moyennes, minimales et maximales sont présentées dans le Tableau III-13 pour les différentes phases.

Tableau III-13 : Empreintes de microdureté et valeurs associées pour les différentes phases pour le lot A et pour le lot B (charge de 200 g)

BNi-8	e-MnNi <sub>3</sub>			e-MnNi <sub>3</sub> /e-Mn <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>			e-Mn <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>			p-Mn <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>		
Lot A												
	Dureté (HV)	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy
	265	314	378	470	480	490	429	481	560	865	906	1028

BNi-8	p-MnNi <sub>3</sub>			e-MnNi <sub>3</sub> /e-Mn <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>			e-Mn <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub>		
Lot B									
	Dureté (HV)	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy
	249	259	279	415	460	490	487	507	526

Ces analyses de microdureté montrent qu'il existe un gradient de propriétés mécaniques associé à l'évolution de la teneur en silicium. En effet, les phases pauvres en silicium, e-MnNi<sub>3</sub> et p-MnNi<sub>3</sub> présentent des duretés plus faibles que celles riches en silicium, e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> et p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>. Les empreintes de microdureté effectuées dans les phases eutectiques e-MnNi<sub>3</sub>/e-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> permettent d'obtenir seulement une valeur moyenne car la microstructure est trop fine et les deux phases sont testées simultanément. Pour les autres phases, il est plus facile de caractériser une seule phase à la fois, notamment pour la p-Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> qui se présente sous forme de gros cristaux de plusieurs dizaines de micromètres.

Une caractérisation plus fine a été effectuée grâce à des essais de nanodureté. Une partie des résultats pour chaque lot est présentée sur la Figure III-51 avec les valeurs de dureté associées en Vickers (HV) pour chaque empreinte. Les valeurs de dureté minimales et maximales sont respectivement notées en bleu et en orange. Contrairement à la microdureté où chaque empreinte a été réalisée volontairement dans chacune des phases mises en évidence précédemment, les empreintes de nanodureté ont été obtenues par filiation. De ce fait, il est rare que l'empreinte caractérise une seule phase à la fois et le plus souvent il s'agit d'une valeur moyenne. Cependant, la même tendance que précédemment se retrouve avec une dureté plus importante pour la phase Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> comparativement à la phase MnNi<sub>3</sub>. Les charges maximales appliquées sont de l'ordre de 0,7 N donc à la limite entre la nanodureté et la microdureté.



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

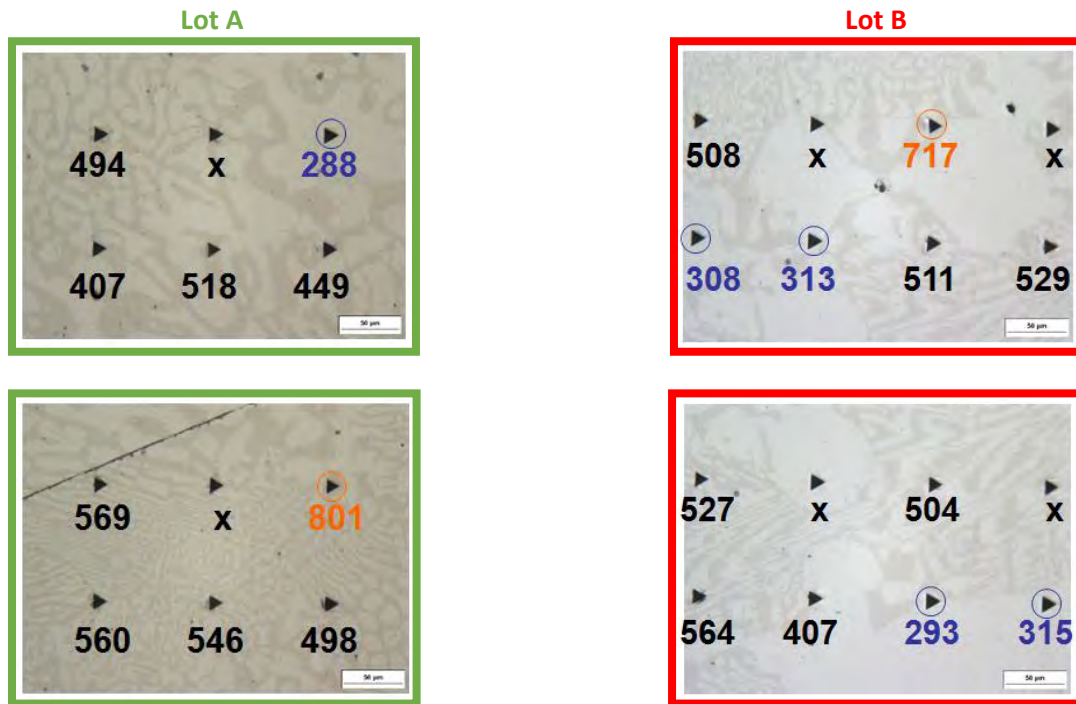


Figure III-51 : Valeurs de dureté pour les billes de brasure pour le lot A (à gauche) et pour le lot B (à droite)

Dans les deux cas, les deux phases différentes sont visibles, la phase pauvre en silicium ( $\text{MnNi}_3$ ) et la phase riche en silicium ( $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ) présentant respectivement les duretés les plus faibles ( $\approx 300$  HV) et les plus élevées ( $\approx 750$  HV). Tous les autres points possèdent des duretés intermédiaires. En effet, les empreintes de dureté ne caractérisent pas chacune des phases indépendamment mais plutôt les deux simultanément malgré la faible taille de l'indenteur.

L'ensemble des résultats de nanodureté est rassemblé dans le Tableau III-14 et sur la Figure III-52. Ils sont issus de 25 essais dans le cas du lot A et de 30 essais dans le cas du lot B.

Tableau III-14 : Valeurs de dureté minimales, maximales et moyennes pour le lot A et pour le lot B

Dureté (HV)	Min	Max	Moyenne	Nombre d'essais
<b>Lot A</b>	288	801	471	25
<b>Lot B</b>	293	717	463	30

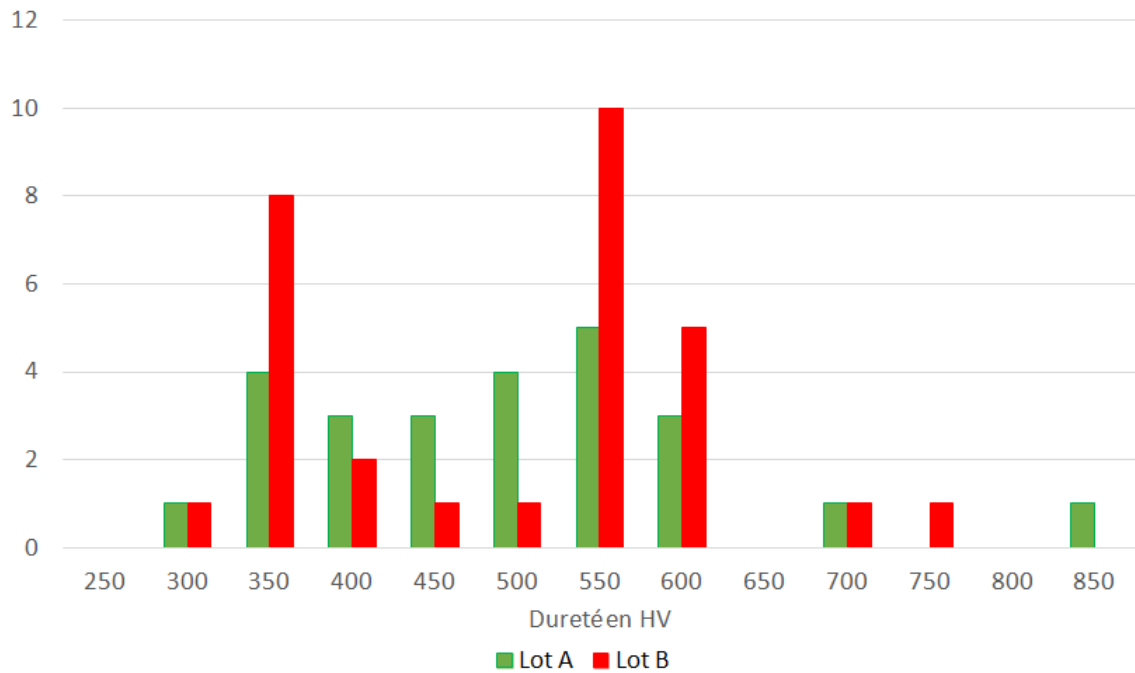


Figure III-52 : Distribution des valeurs de dureté (HV) pour le lot A et pour le lot B

Pour le lot A, la gamme de dureté varie de 290 HV à 800 HV environ. Pour le lot B, deux populations semblent se détacher. La première est centrée autour de 350 HV et la seconde autour de 550 HV. Globalement, les duretés minimales, maximales et moyennes sont proches pour les deux lots de brasage. L'écart entre la dureté minimale et maximale montre que le gradient de propriétés mécaniques est cependant important.

La Figure III-53 permet de faire la corrélation entre les propriétés mécaniques et la composition chimique. En effet, la dureté augmente linéairement avec la quantité de silicium.

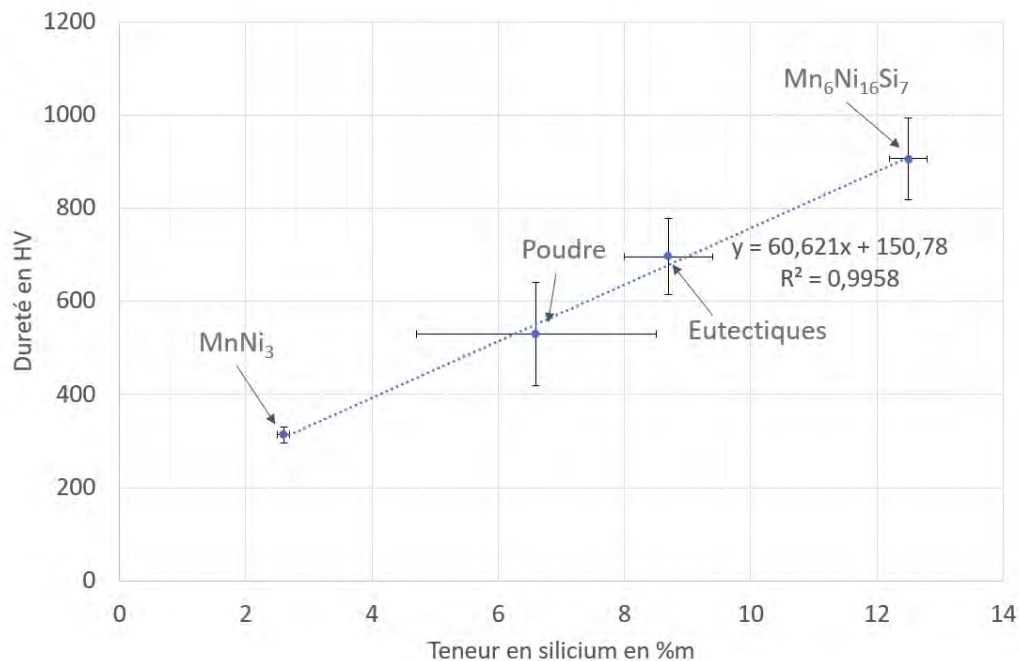


Figure III-53 : Corrélation entre la dureté (HV) et la teneur en silicium (%m)

La dureté de la phase MnNi<sub>3</sub>, pauvre en silicium, est inférieure à celle des phases eutectiques MnNi<sub>3</sub>/Mn<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> et à celle de la poudre à l'état de réception, qui est elle-même inférieure à celle de la

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

phase  $Mn_6Ni_{16}Si_7$ , riche en silicium. La composition chimique et les propriétés mécaniques de la phase  $MnNi_3$ ,  $Mn_6Ni_{16}Si_7$  et des phases eutectiques  $MnNi_3/Mn_6Ni_{16}Si_7$  ont été obtenues après le cycle de brasage, au contraire des données pour la poudre qui correspondent à celles de l'état initial. La phase  $MnNi_3$ , riche en cuivre, qui correspond aux dendrites primaires et à une des deux phases composant les phases eutectiques, possède une dureté faible. Au contraire, la phase  $Mn_6Ni_{16}Si_7$ , qui correspond aux gros cristaux géométriques et à la deuxième phase de l'eutectique, est riche en silicium, très dure et peu tenace. En effet, sur le Tableau III-13, des fissures sont visibles au niveau des coins de l'empreinte de dureté.

#### Synthèse intermédiaire :

*Les gradients de composition chimique entraînent donc des hétérogénéités de microstructure traduites par la présence de phases différentes et donc de chemins de solidification différents. Il existe donc un gradient de propriétés mécaniques à une échelle très locale. Ces variations de composition chimique et de propriétés mécaniques engendrent par la suite une réduction de la résistance mécanique de l'assemblage.*

#### 4. Approche métallurgique des interactions entre la brasure et les métaux de base

Après cette étude détaillée du métal d'apport, nécessaire à la compréhension des différents phénomènes mis en jeu lors du brasage et des interactions entre brasure et métal de base, un intérêt particulier est porté au procédé de fabrication des échangeurs de chaleur chez Liebherr Aerospace Toulouse SAS (LTS) car celui-ci suscite certaines interrogations, notamment sur les effets de l'emboutissage à froid des feuillards dans le but de former des intercalaires. Cette action introduit des contraintes résiduelles avec des taux variables entre les zones courbées et les jambes d'intercalaires par exemple. Il est alors logique de se demander quels seront les effets de la relaxation de ces contraintes pendant la montée en température et quelles seront également les évolutions de microstructure et donc de propriétés mécaniques induites par ces différences d'écrouissage.

Il est également possible que le cycle de dégraissage et de décapage modifie localement, en surface, les propriétés des métaux de base. Pour ce qui concerne le dépôt de brasure, malgré une quasi-automatisation, les quantités déposées ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la plaque de séparation. Cette hétérogénéité d'épaisseur de dépôt peut entraîner des variations dimensionnelles de l'empilement. Ainsi, lorsque le faisceau est comprimé afin de pouvoir être basculé, des écrasements locaux d'intercalaires sont possibles, modifiant ainsi la résistance mécanique de l'ensemble.

De plus, des quantités de brasure trop faibles peuvent entraîner des manques avec des joints incomplets alors qu'une trop grande quantité de brasure peut engendrer des joints trop épais et donc des tenues mécaniques médiocres mais aussi des attaques trop importantes, de type érosion, des métaux de base par le métal d'apport.

Pendant le cycle de brasage, le ciment organique présent initialement avec la poudre se sublime lors de la montée en température. Il est possible que la totalité des gaz ne puissent pas s'échapper, notamment des zones confinées sous l'appui des intercalaires créant ainsi des pores. Le même phénomène peut également se produire lors de la fusion des grains de poudre. La sublimation du ciment organique peut entraîner une pollution de l'atmosphère du four, pollution pouvant également être engendrée par la sublimation puis l'évaporation d'éléments possédant des tensions de vapeur très élevées comme c'est le cas du manganèse et du cuivre par exemple. Enfin, étant donné la taille des échangeurs, des gradients thermiques existent entre les angles et les faces de l'empilement mais aussi entre la peau et le cœur malgré des vitesses de chauffage relativement lentes et des paliers d'homogénéisation en température. Ces gradients provoquent des décalages de fusion, de solidification et donc des contraintes thermomécaniques.

D'un point de vue industriel, LTS a optimisé son cycle de brasage sur l'ensemble des points cités ci-après :

- la charge appliquée,
- le contrôle de l'atmosphère du four,
- la vitesse de montée en température,
- la température de brasage,
- les vitesses de refroidissement.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Malgré ces optimisations, des défauts récurrents subsistent encore sur les échangeurs de chaleur à la suite du cycle de brasage. Deux types de défauts peuvent alors être définis : d'ordre métallurgique et d'ordre mécanique, sachant qu'ils sont intimement liés, Figure III-54.

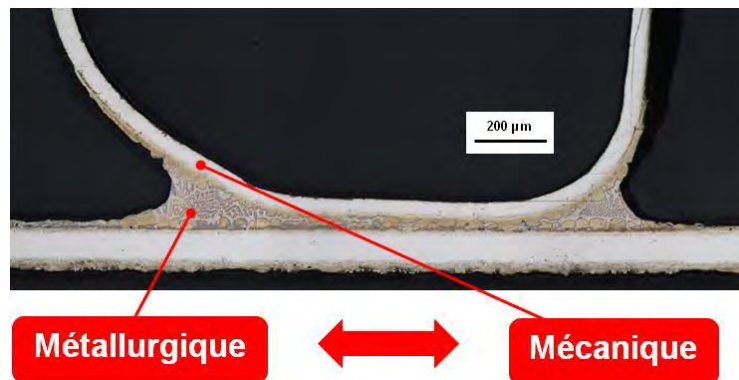


Figure III-54 : Description des deux principaux types de défauts observés après le cycle de brasage

D'un point de vue métallurgique, l'objectif principal est d'éliminer la présence de phases eutectiques dans les joints brasés, notamment au niveau des congés de raccordement entre intercalaires et plaques de séparation. A cet endroit, l'épaisseur de brasure s'écarte clairement de l'épaisseur idéale et, de ce fait, favorise la présence de phases dures et fragiles néfastes vis-à-vis de la tenue mécanique et de l'intégrité de la liaison brasée.

D'un point de vue mécanique, l'objectif principal est de gommer les défauts géométriques au niveau des intercalaires emboutis. En effet, des défauts de forme sont visibles au niveau des appuis et de la verticalité des jambes de l'intercalaire.

Deux types d'approches sont alors envisagés pour diminuer voire éliminer la présence de ces défauts. Dans un premier temps, une approche métallurgique qui est l'objet de ce chapitre. Dans un deuxième temps, une approche mécanique qui fait l'objet du Chapitre IV de ce mémoire.

Pour ce qui concerne l'approche métallurgique, la littérature précise qu'il existe, en fonction des différents systèmes brasure/métal de base, une épaisseur optimale de brasure pour obtenir un brasage de qualité correspondant à un cas idéal, Figure III-55. La Maximum Brazing Clearance (MBC) correspond à l'épaisseur de joint au-delà de laquelle la microstructure contient des phases fragiles au sein de la solution solide pouvant être préjudiciables pour la tenue mécanique. Les conditions de brasage (température de brasage et temps passé à la température de brasage) doivent donc être adaptées en fonction des systèmes assemblés avec pour objectif l'obtention d'une microstructure vierge de phases fragilisantes. Les éprouvettes à jeu variable permettent de déterminer assez simplement la valeur de la MBC pour des conditions de brasage données. A titre d'exemple, pour le système BNi-5/AISI 316, après un cycle de brasage de 60 minutes à 1190 °C, les joints possédant une épaisseur inférieure à celle de la MBC, c'est-à-dire environ 50 µm, présentent une tenue mécanique acceptable, de l'ordre de celle du métal de base. Pour le système BNi-7/AISI 316, après un cycle de brasage de 60 minutes à 1065 °C, la MBC est beaucoup plus faible et vaut environ 12 µm. Au-delà de cette épaisseur, une chute des propriétés mécaniques du joint est observée. Avec ce dernier système, les joints obtenus doivent être extrêmement fins pour présenter des propriétés mécaniques correctes. Des joints aussi fins qu'une dizaine de micromètres sont difficiles à obtenir dans des conditions de brasage industrielles [13].

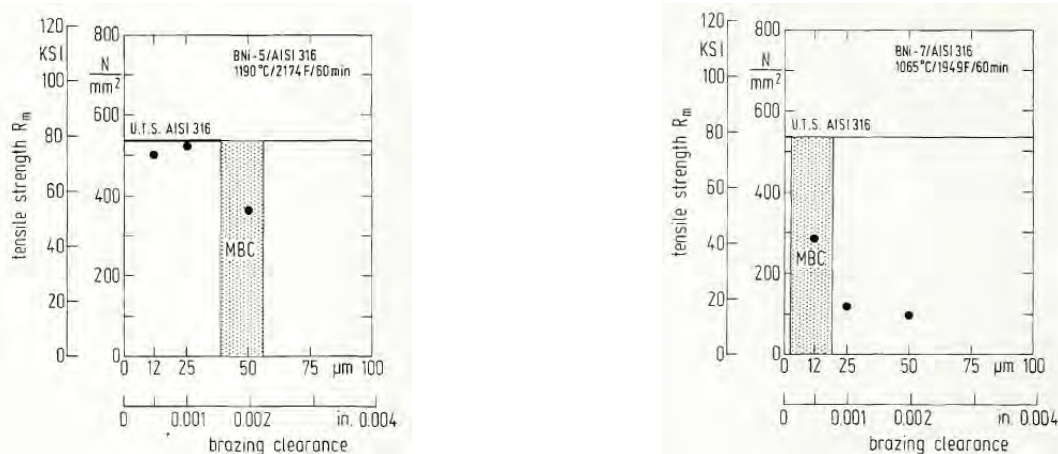


Figure III-55 : Evolution de la tenue mécanique des joints pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316 après un brasage de 60 minutes à 1190 °C (à gauche) et le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 après un brasage de 60 minutes à 1065 °C (à droite) en fonction de l'épaisseur de joint [13]

La MBC, intrinsèque à chaque système brasure/métal de base, varie également avec la température de brasage et le temps passé à cette température, Figure III-56.

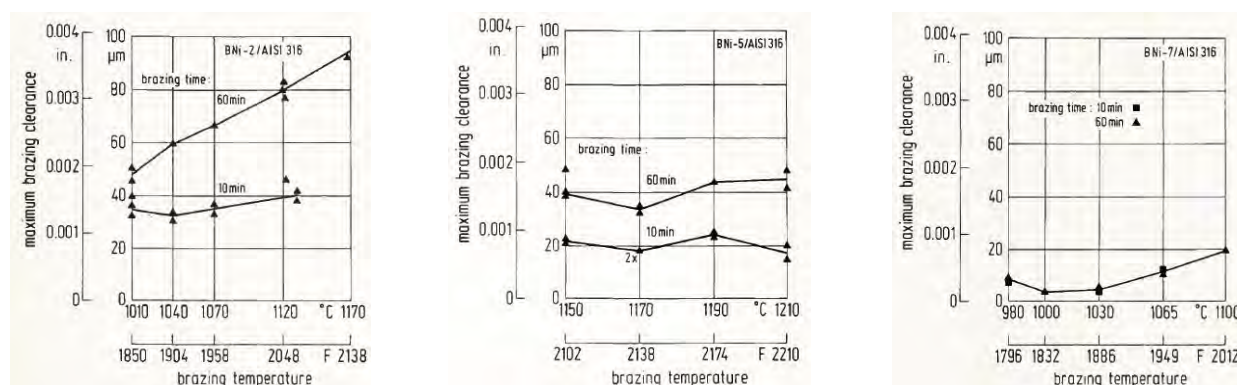


Figure III-56 : Evolution de la MBC en fonction de la température et du temps de brasage pour le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316 (à gauche), le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316 (au centre) et le système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 (à droite) [13]

Pour le système BNi-2 (Ni-7,5Cr-4,5Si-3Fe-3B)/AISI 316, une température de brasage plus élevée et un temps de brasage plus long permettent d'améliorer la MBC. Pour le système BNi-5 (Ni-19Cr-10,5Si)/AISI 316, la MBC varie très peu avec la température de brasage mais augmente considérablement avec le temps passé à cette température. La MBC du système BNi-7 (Ni-13Cr-10P)/AISI 316 est, quant à elle, plus sensible à la température de brasage qu'au temps de maintien en température. Ces résultats montrent clairement que la MBC est intrinsèque à chaque système brasure/métal de base et est fonction des conditions de brasage.

Cependant, ces résultats issus de la littérature sont seulement applicables pour un système simple. Il est évident que dans le cas du brasage d'un échangeur thermique, ces conditions d'épaisseur « idéale » de brasure ne sont pas respectées pour l'ensemble des contacts et seule une fraction limitée de joint possède effectivement l'épaisseur désirée. De plus, la plupart du temps, il existe au sein d'un même joint un gradient d'épaisseur qui est alors source de microstructure variable. Par ailleurs, la MBC est spécifique à un système donné et, dans le cas des échangeurs de chaleur, trois systèmes sont associés. Il est alors peu probable que l'optimum d'un système corresponde effectivement à l'optimum d'un autre système.

En se focalisant sur le système Ni 201/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625, les analyses de composition chimique ont mis en évidence la présence de deux phases, Figure III-57.



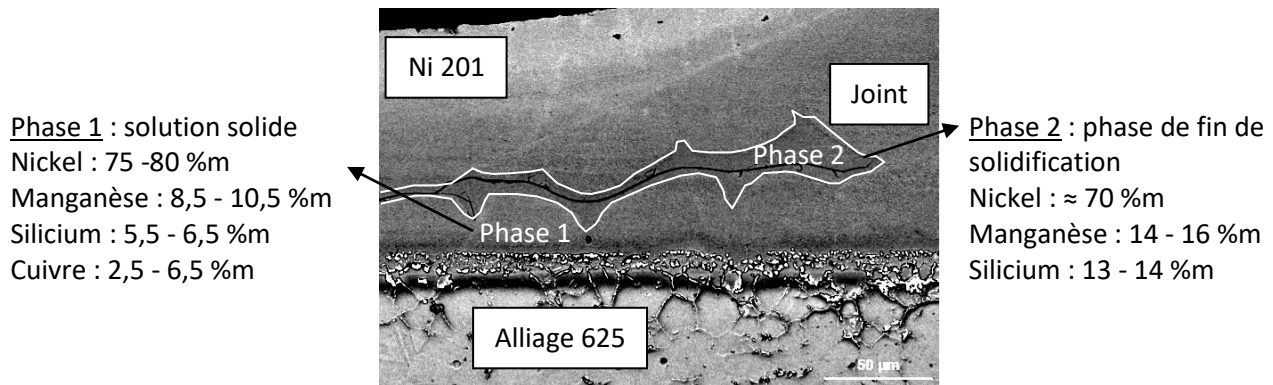


Figure III-57 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une liaison brasée pour le système Ni 201/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625

La phase numérotée 1 en gris clair correspond à la solution solide, elle est riche en nickel et contient également du manganèse, du silicium et du cuivre. La phase numérotée 2 en gris foncé avec le contour blanc correspond à une phase de fin de solidification riche en nickel, en manganèse et en silicium. Le cuivre n'est pas détecté dans cette phase. Afin de caractériser le comportement de ces phases, une étude a été menée en Analyse Thermique Différentielle (ATD).

Dans un premier temps, la caractérisation de la brasure seule sert de référence. L'échantillon de brasure a subi deux fusions à 5 K/min et deux solidifications à 5 K/min. Etant donné que les résultats entre la première et la deuxième fusion et entre la première et la deuxième solidification sont proches, seules les deuxièmes fusions et solidifications sont présentées, Figure III-58 et Figure III-59.

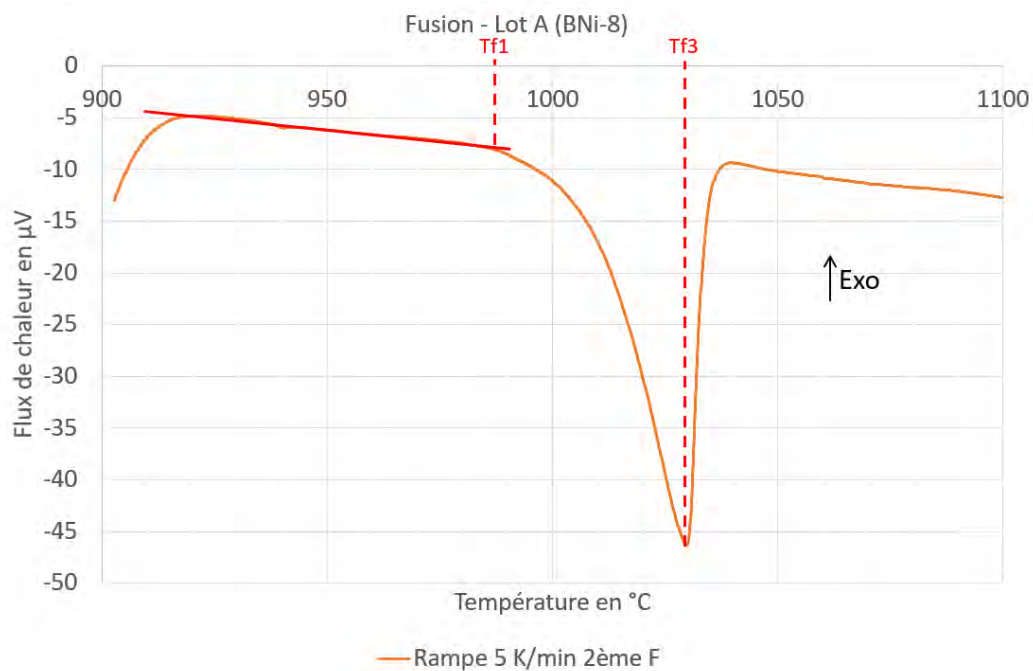


Figure III-58 : Courbe thermique différentielle lors de la deuxième fusion pour l'échantillon de brasure seule (BNi-8)

L'intervalle de fusion est inclus entre 987  $^{\circ}C$  et 1026  $^{\circ}C$ .



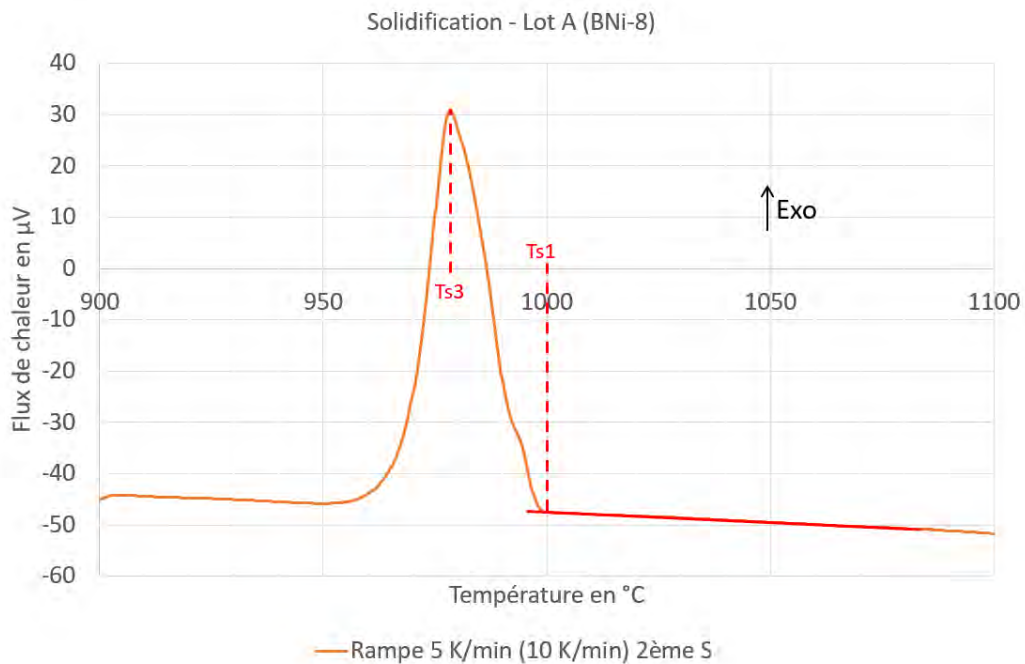


Figure III-59 : Courbe thermique différentielle lors de la deuxième solidification pour l'échantillon de brasure seule (BNi-8)

L'intervalle de solidification est inclus entre 1000 °C et 977 °C. La microstructure finale obtenue est présentée sur la Figure III-60.



Figure III-60 : Microstructure après deux fusions et deux solidifications pour l'échantillon de brasure seule

En plus des phases eutectiques, une faible proportion de dendrites primaires est observée en clair. Elles sont encerclées en rouge sur la Figure III-60.

Dans un second temps, afin de reproduire la composition chimique de la solution solide, un mélange de brasure et de poudre de nickel a été réalisé pour obtenir une teneur de 80 %m de nickel dans le nouvel alliage formé, valeur déterminée précédemment par les analyses de composition chimique. Les différentes étapes du calcul sont détaillées par la suite, Équation III-1.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Équation III-1 : Détermination de la quantité de poudre de nickel à ajouter à la brasure pour obtenir une teneur en nickel représentative de celle obtenue dans la liaison brasée

$$\omega = f_1 \times \omega_1 + f_2 \times \omega_2$$

avec  $\omega = 80 \%m$  (% de nickel dans la liaison brasée)

$\omega_1 = 64 \%m$  (% de nickel dans la brasure)

$\omega_2 = 100 \%m$  (% de nickel dans le nickel pur)

et  $f_1 = 1 - f_2$

$$\text{d'où } \omega = (1 - f_2) \times \omega_1 + f_2 \times \omega_2 \text{ et } f_2 = \frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{80 - 64}{100 - 64} = 0,44$$

Les calculs indiquent que pour avoir une teneur en nickel de 80 %m dans 1 g du nouvel alliage formé, il faut mélanger 0,44 g de poudre de nickel avec 0,56 g de brasure.

Ce mélange a été réalisé en respectant les proportions définies et porté à 1525 °C grâce à l'ATD afin d'avoir une fusion totale avec la formation d'un nouvel alliage. Comme précédemment, l'échantillon a subi deux fusions à 5 K/min et deux solidifications à 10 K/min. Les courbes thermiques différentielles lors de la fusion ne sont pas données car le seul objectif est de former le nouvel alliage. Seule la courbe thermique différentielle correspondant à la deuxième solidification est présentée sur la Figure III-61 car les résultats entre la première et la deuxième solidification sont comparables.

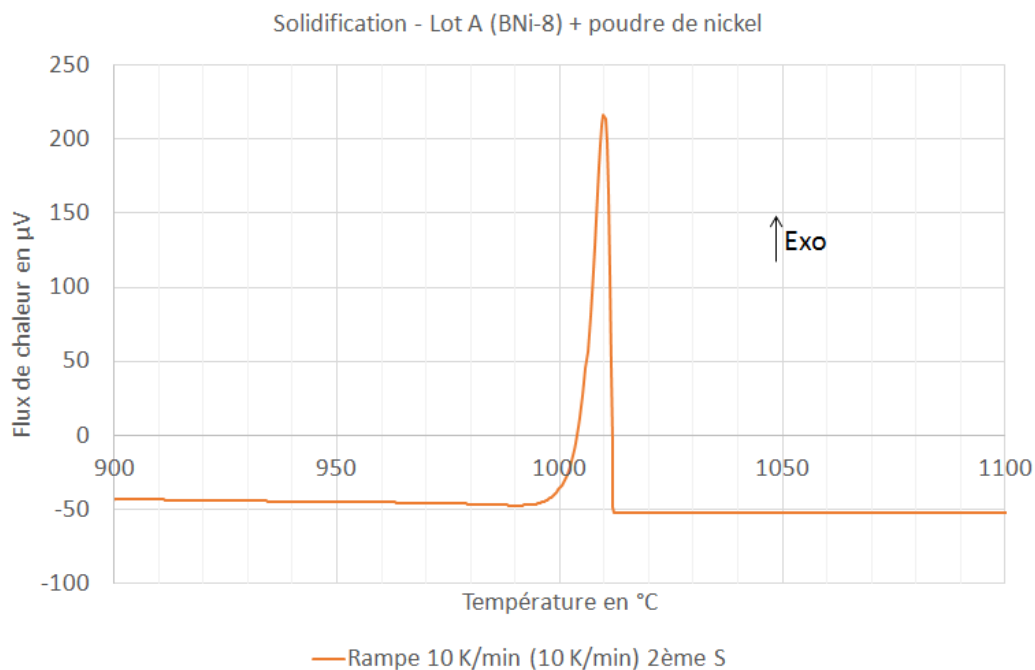


Figure III-61 : Courbe thermique différentielle lors de la deuxième solidification pour le nouvel alliage formé (mélange de brasure et de poudre de nickel)

L'intervalle de solidification obtenu est resserré autour de 1010 °C, température supérieure à celle obtenue précédemment. La microstructure après deux fusions et deux solidifications est donnée sur la Figure III-62.

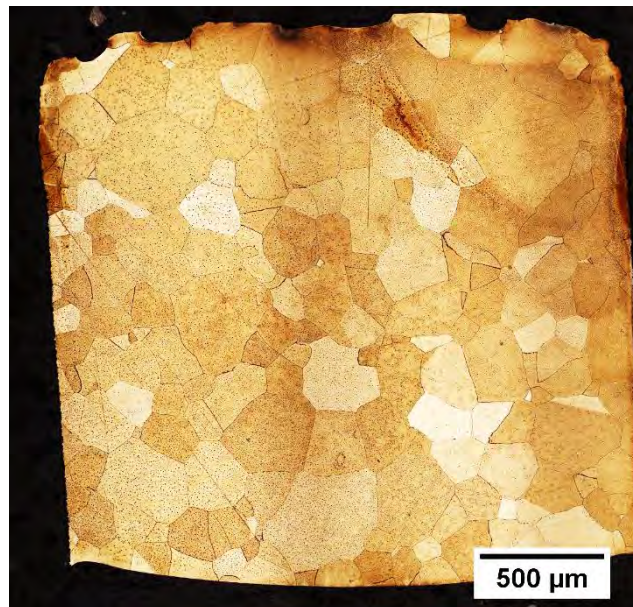


Figure III-62 : Microstructure après deux fusions et deux solidifications pour le nouvel alliage formé (mélange de brasure et de poudre de nickel)

L'échantillon obtenu est un polycristal biphasé sans phase eutectique qui peut être assimilé au matériau constitutif d'un joint brasé en régime isotherme. L'ajout de poudre de nickel dans la brasure a donc permis de décaler suffisamment la composition chimique de l'alliage par rapport à celle de l'eutectique. Seul de petits précipités noirs sont visibles, sûrement riches en silicium, apparus par précipitation à l'état solide lors du franchissement de la limite de solubilité par la solution solide (Ni,Mn,Si,Cu) au cours du refroidissement. Aucune analyse plus poussée n'a été réalisée sur ce matériau.

Le chemin de solidification peut être décrit simplement à partir de l'exploitation d'un diagramme binaire, Figure III-63. L'axe des ordonnées à gauche correspond à la composition chimique du nickel pur. Le chemin de solidification de la brasure est donné par le tracé vert et celui de la brasure mélangée à la poudre de nickel est tracé en bleu. La température eutectique, la température de solidus et la température de liquidus sont nommées respectivement  $T_E$ ,  $T_S$  et  $T_L$ .

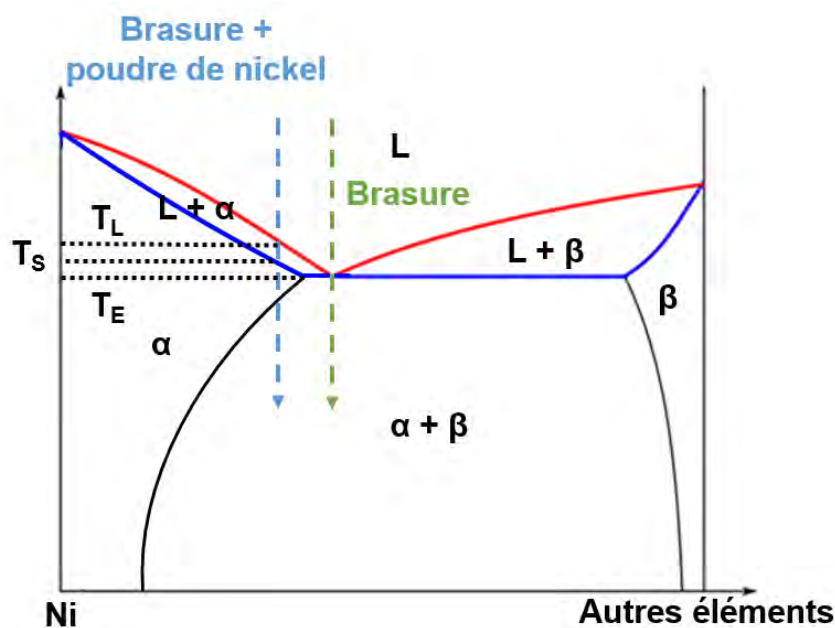


Figure III-63 : Illustration simplifiée à partir d'un diagramme binaire

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

La brasure a une composition chimique proche de la composition eutectique. L'ajout de nickel permet alors de décaler la composition chimique vers la gauche et rend possible, en théorie, la solidification en régime isotherme.

La Figure III-64 décrit les chemins de solidification dans le cas industriel pour le système BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Ni 201.

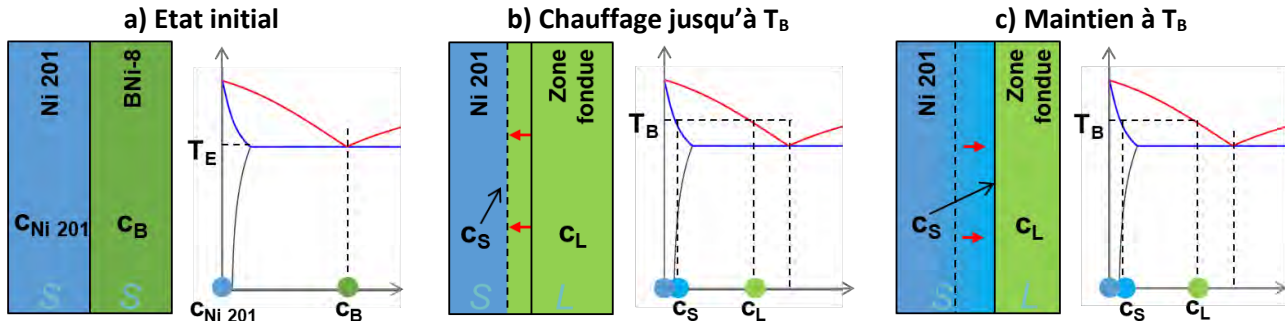


Figure III-64 : Déduction des chemins de solidification dans le cas industriel pour le système BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Ni 201

A l'état initial, le métal de base (Ni 201) et la brasure (BNi-8) sont à l'état solide, a) sur la Figure III-64. La composition chimique de la brasure, appelée  $c_B$  et représentée par un point vert, est définie à la composition eutectique. La composition chimique du métal de base, appelée  $c_{Ni\ 201}$  et représentée par un point bleu, est définie sur l'axe des ordonnées et correspond au nickel pur. La température  $T_E$  donne la température eutectique. Au départ, le métal de base et la brasure sont respectivement à la composition chimique  $c_{Ni\ 201}$  et  $c_B$ .

Le système est ensuite porté à la température de brasage  $T_B$ , b) sur la Figure III-64, la brasure passe à l'état liquide et commence à dissoudre le métal de base. Un équilibre local se forme à l'interface entre le solide qui est à la composition  $c_S$  et le liquide qui est à la composition  $c_L$ .

En maintenant le système à la température de brasage  $T_B$ , c) sur la Figure III-64, le front de solidification progresse du métal de base vers la zone fondue avec un gradient de composition chimique entre  $c_{Ni\ 201}$  et  $c_S$ . A l'interface, l'équilibre local entre le solide à la composition  $c_S$  et le liquide à la composition  $c_L$  est toujours présent.

Deux cas de figure peuvent ensuite se présenter pour la fin de solidification : isotherme, d) sur la Figure III-65 ou anisotherme, e) sur la Figure III-65.

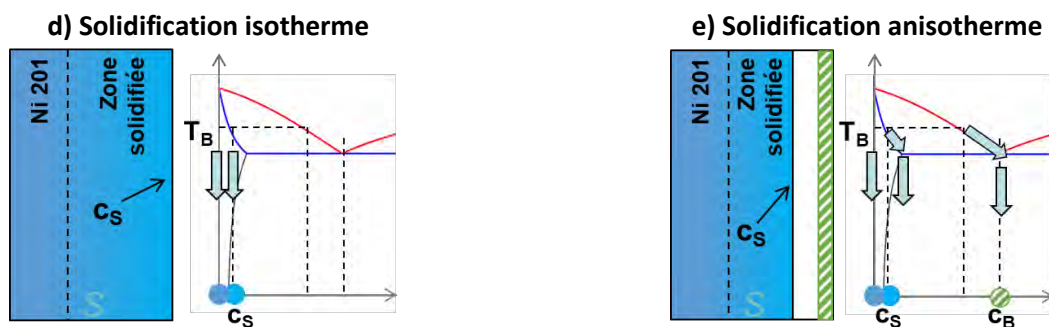


Figure III-65 : Solidification isotherme (à gauche) ou solidification anisotherme (à droite)

Dans le cas où le temps passé à la température de brasage est suffisamment long, la solidification est dite isotherme pendant le refroidissement ultérieur. L'ensemble de la zone fondue se solidifie à la composition  $c_S$  et la composition chimique ne suit pas la limite de solubilité au refroidissement. Le métal de base non atteint par la diffusion de la brasure suit la composition chimique donnée par l'axe des ordonnées pendant le refroidissement.

Dans le cas où le temps passé à la température de brasage n'est pas suffisamment long pour avoir une solidification isotherme complète et que du liquide est toujours présent, la solidification est dite

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

anisotheurme pendant le refroidissement ultérieur. La solidification se poursuit par la formation d'une phase pro-eutectique dont la composition chimique suit la limite de solubilité et la dernière portion de liquide se solidifie à la composition eutectique  $c_B$  matérialisée par un rond hachuré blanc et vert. Comme précédemment, le métal de base non atteint par la diffusion de la brasure suit la composition chimique donnée par l'axe des ordonnées pendant le refroidissement.

Sur les échangeurs thermiques, il est supposé que, pour les zones où l'épaisseur de brasure est relativement faible, la solidification est isotherme. En revanche, au niveau des zones où l'épaisseur de brasure est plus importante, typiquement au niveau des congés de raccordement ou pour des joints épais, il est possible que la solidification soit anisotheurme si le temps passé à la température de brasage n'est pas suffisamment long, Figure III-66.

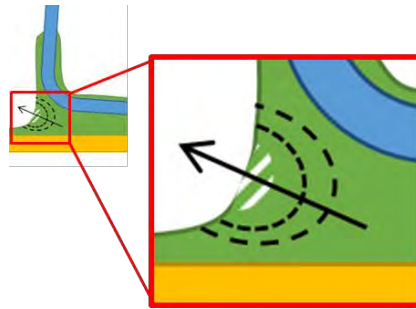


Figure III-66 : Illustration de la solidification anisotheurme au niveau d'un congé de raccordement

Dans ce dernier cas, la présence de phases eutectiques réputées fragiles ne peut être évitée.

Une des solutions envisagées pour palier à ce type de défaut est de réaliser des cycles de brasage plus long. Sur la Figure III-67 sont décrits le cycle de brasage classique et le cycle de brasage long.

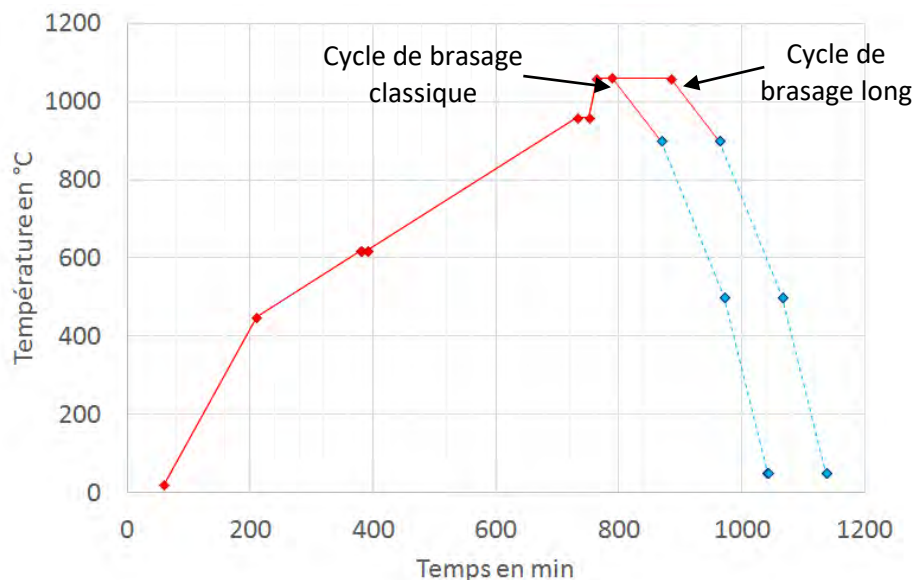


Figure III-67 : Description du cycle de brasage classique et du cycle de brasage long

Le cycle de brasage classique correspond à un temps de maintien de 30 minutes à la température de brasage de 1060 °C contre 2 heures à cette même température pour le cycle de brasage long. Il est supposé que pour le cycle de brasage classique, la solidification est anisotheurme alors que pour le cycle de brasage long, elle est isotherme.



### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

Dans un premier temps, le système Alliage 600/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625 est étudié. Les microstructures après un cycle de brasage classique et un cycle de brasage long sont comparées sur la Figure III-68.

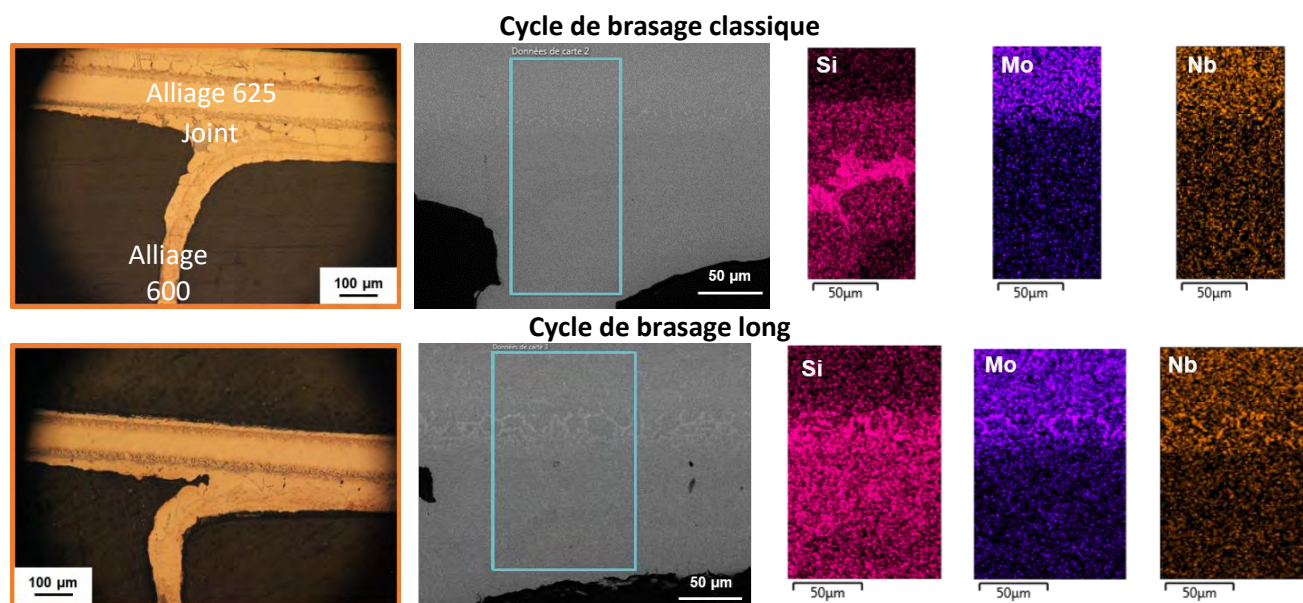


Figure III-68 : Comparaison des microstructures après un cycle de brasage classique (en haut) et un cycle de brasage long (en bas) pour le système Alliage 600/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625

Le cycle de brasage long permet une redissolution des phases riches en silicium présentes au niveau des congés de raccordement. En parallèle, l'augmentation du temps passé à la température de brasage accentue la précipitation à l'interface entre la brasure et la plaque de séparation en Alliage 625, précipités riches en silicium, en molybdène et en niobium. La quantité de brasure est également moins importante et l'épaisseur des joints est réduite.

La même comparaison a été effectuée sur le système AISI 444/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625. Les résultats sont présentés sur la Figure III-69.



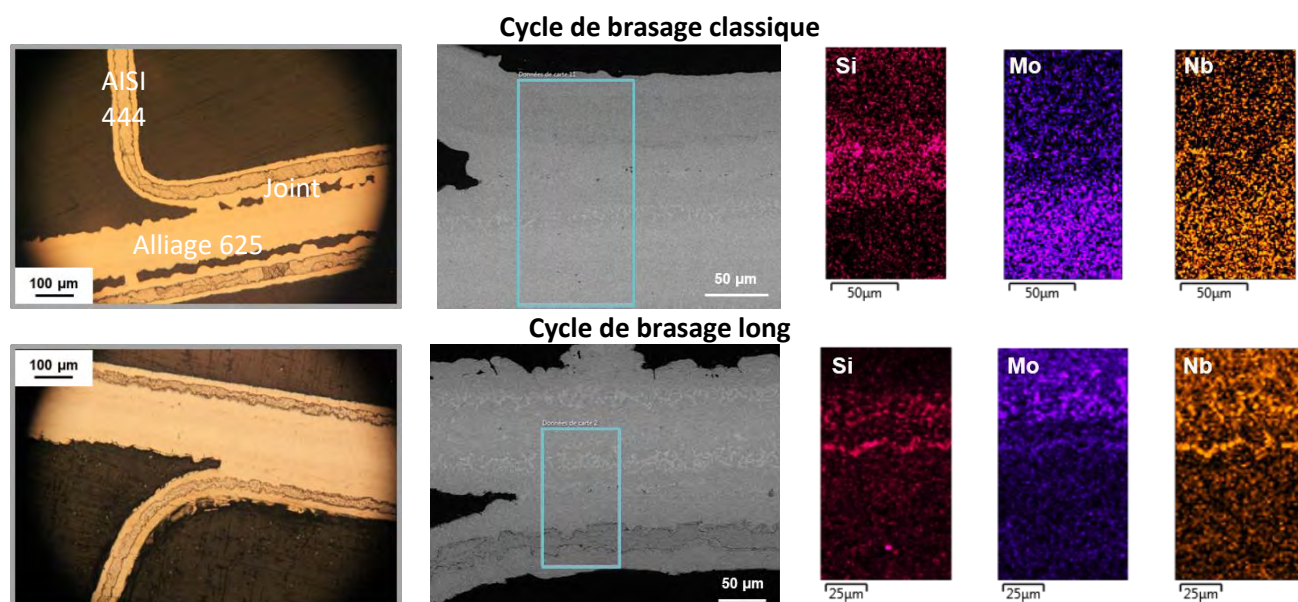


Figure III-69 : Comparaison des microstructures après un cycle de brasage classique (en haut) et un cycle de brasage long (en bas) pour le système AISI 444/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625

Les mêmes observations que pour le système précédent peuvent être faites concernant la redissolution des phases riches en silicium au niveau des congés de raccordement et la précipitation accrue à l'interface entre la brasure et la plaque de séparation en Alliage 625. De plus, le nombre et la taille des pores dans le joint sont plus faibles. Enfin, la dissolution du métal de base est plus prononcée à la suite du cycle de brasage long, particulièrement visible pour cet exemple. L'épaisseur de l'intercalaire passe de 50 µm initialement à une trentaine de microns environ, ce qui ne doit pas être sans conséquences sur la réponse mécanique ultérieure de l'assemblage.

Afin de faire le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques, des assemblages ont été testés en traction à température ambiante pour chaque système après un cycle de brasage classique et un cycle de brasage long. Les éprouvettes de traction constituées d'un empilement de couches (intercalaires/plaques de séparation) ont une section de 25 mm par 25 mm associée à une longueur utile de 25 mm également, Figure III-70. La vitesse de traction est fixée à 2 mm/min.

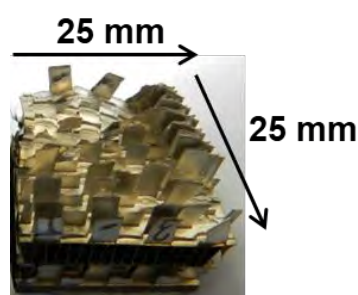


Figure III-70 : Photographie d'une surface de rupture obtenue en traction à température ambiante

Les essais de traction pour chacun des systèmes : Ni 201/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625, Alliage 600/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625 et AISI 444/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625 sont donnés sur la Figure III-71. Les tracés bleu et orange représentent respectivement les résultats après le cycle de brasage classique et après le cycle de brasage long.

### Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage

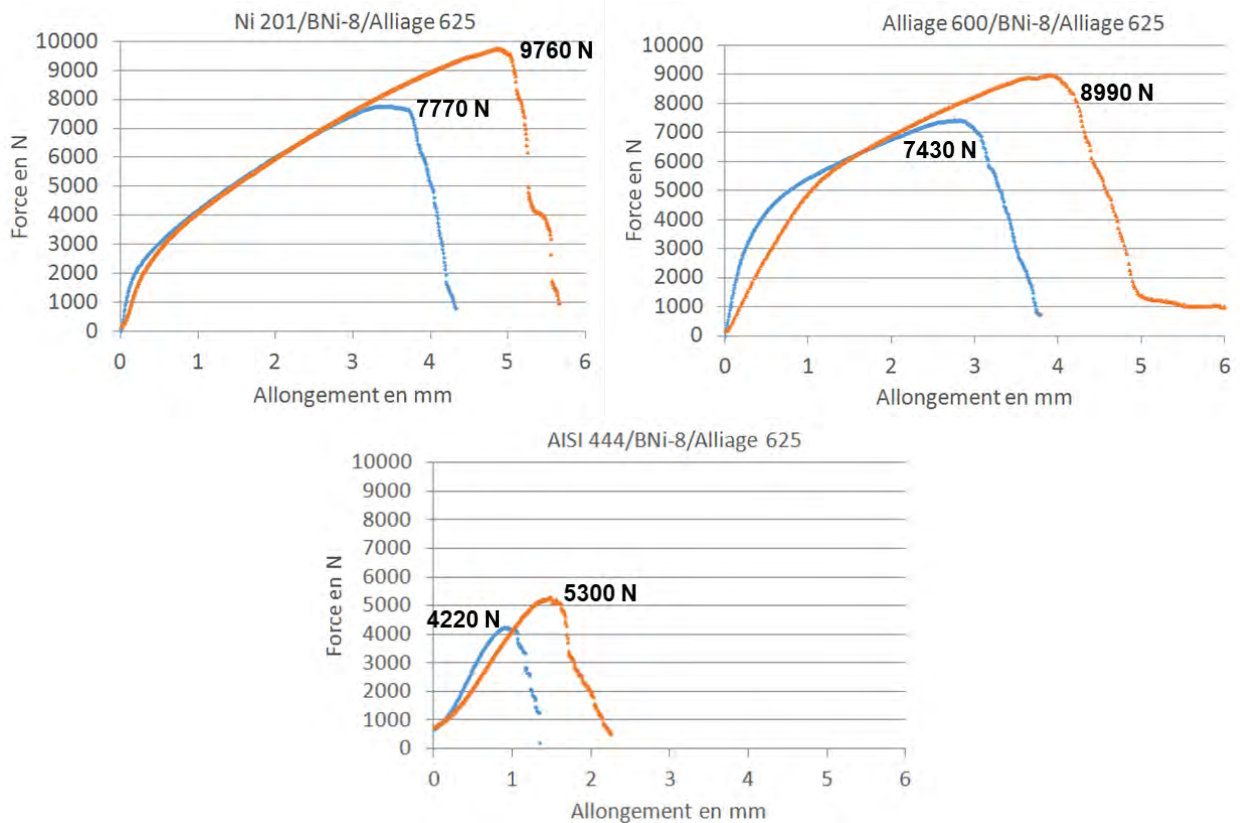


Figure III-71 : Résultats des essais de traction à température ambiante pour les systèmes Ni 201/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625, Alliage 600/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625 et AISI 444/BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu)/Alliage 625 après le cycle de brasage classique (en bleu) et la cycle de brasage long (en orange)

Dans tous les cas, le cycle de brasage long améliore la résistance mécanique de l'assemblage. De plus, les assemblages avec le Ni 201 et l'Alliage 600 présentent de meilleures propriétés comparativement à ceux avec l'AISI 444. Pour expliquer cette différence de comportement, il faut observer les surfaces de rupture des éprouvettes de traction, Figure III-72.

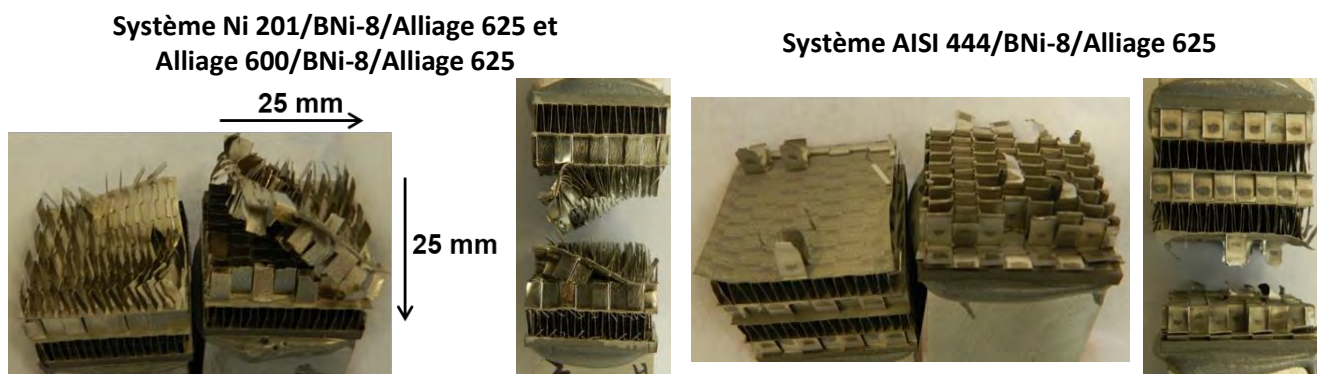


Figure III-72 : Surfaces de rupture des éprouvettes de traction

L'analyse des surfaces de rupture indique que le mode de rupture est différent entre les assemblages avec le Ni 201 et l'Alliage 600 et ceux avec l'AISI 444. Dans le premier cas, la rupture est « cohésive » et se produit dans le métal de base. Ce mode de rupture traduit un brasage efficace. En revanche, dans le deuxième cas, la rupture est « adhésive » et se produit dans le joint. Le joint brasé présente alors une résistance moins importante que le métal de base et la qualité du brasage est alors insuffisante.

#### Synthèse intermédiaire :

*Le cycle de brasage long présente donc de nombreux avantages avec une amélioration des propriétés mécaniques associée à des épaisseurs de joints réduites, un nombre et une taille de pores moins importants*

### **Chapitre III : Etude du métal d'apport et approche métallurgique du cycle de brasage**

*et une diminution de la quantité des phases riches en silicium. En revanche, le cycle de brasage long provoque une dissolution accrue des intercalaires et une précipitation plus importante entre la brasure et la plaque de séparation en Alliage 625 dans la mesure où l'interdiffusion entre les éléments d'alliage de la plaque de séparation et de la brasure est exacerbée. Cependant, cette précipitation semble moins préjudiciable comparativement à la phase riche en silicium. Une amélioration des propriétés mécaniques est alors observée en solidification isotherme mais au détriment de l'intégrité microstructurale des métaux de base.*

#### Synthèse du chapitre

Les différentes analyses réalisées sur le métal d'apport ont montré des hétérogénéités importantes de microstructure et donc de propriétés mécaniques à cause de la teneur en silicium. Pour des teneurs en silicium croissantes, la microstructure évolue de dendrites primaires riches en cuivre à de gros cristaux géométriques riches en silicium accompagnés dans les deux cas de phases eutectiques. De plus, la formation des gros cristaux géométriques est fortement dépendante des vitesses de refroidissement. Il serait intéressant de simuler les différents chemins de solidification sur des logiciels comme Thermocalc par exemple, afin d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu au moment de la solidification et l'ordre d'apparition et de formation des différentes phases. Cependant, des auteurs ont souligné les limites de la capacité prédictive de la base TTNi7 disponible sur le logiciel Thermocalc. En effet, les résultats expérimentaux et simulés pour un alliage de BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3B) simplifié ont montré des écarts importants en termes de température de fusion, de quantités de phases et de chemins de solidification prédits. Une origine de ces discordances est liée à la sous-estimation de la solubilité du chrome dans les phases solides présentes à plus haute température [7]. Les variations de teneur en silicium entraînent un gradient de propriétés mécaniques à très courte distance pouvant être préjudiciable, par la suite, pour le brasage. Afin d'établir des lois de comportement pour le métal d'apport, il est envisageable de réaliser des essais de traction à température ambiante sur des éprouvettes de brasure coulées et solidifiées dans des moules.

Enfin, la solidification en régime isotherme semble constituer une solution envisageable car elle permet de diminuer voire d'éliminer les phases eutectiques fragiles au niveau des zones où la quantité de brasure est importante comme les congés de raccordement, mais néanmoins au détriment de l'intégrité des métaux de base. De plus, le cycle de brasage long ajoute un coût supplémentaire à l'industriel qu'il faudrait évaluer. Une autre alternative semble également possible. Il s'agit de réaliser un traitement thermique de diffusion post-brasage. Il permet d'avoir le même effet sur les phases eutectiques que le cycle de brasage long mais à une température plus basse ce qui limite la dégradation des métaux de base et les coûts. Cependant, ce type de traitement thermique est relativement long et donc pas forcément avantageux d'un point de vue industriel.

#### Références

- [1] J. Barralis and G. Maeder. Précis de Métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation. *Nathan*, 2005.
- [2] B. Grushko and B.Z. Weiss. Structure of vacuum brazed BNi-5 joint of Inconel 718. *Metallurgical Transactions A*, 15:609–620, 1984.
- [3] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - BNi-8. Technical report, 2017.
- [4] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Cément BNi-8. 2015.
- [5] D. Texier. *Mesure et évolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtu MCrAlY*. PhD thesis, INP Toulouse, 2013.
- [6] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, and X. Xue. On the crystal structure of the Mn-Ni-Si G-phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 469:152–155, 2009.
- [7] J. Ruiz-Vargas, N. Siredey-Schwaller, N. Gey, P. Bocher, and A. Hazotte. Microstructure development during isothermal brazing of Ni/BNi-2 couples. *Journal of Materials Processing Technology*, 213:20–29, 2013.
- [8] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, and R. Jongebreur. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38:1–22, 1983.
- [9] B. Hu, H. Xu, S. Liu, Y. Du, C. He, C. Sha, D. Zhao, and Y. Peng. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mn-Ni-Si system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35:346–354, 2011.
- [10] W. Sun, H. Xu, Y. Du, S. Liu, H. Chen, L. Zhang, and B. Huang. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu-Mn-Ni system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 33:642–649, 2009.
- [11] X. Lui, S. Xiang, S. Yang, R. Shi, and C. Wang. Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Ni-Si ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 578:439–447, 2013.
- [12] D.I. Bardos, R.K. Malik, F.X. Spiegel, and P.A. Beck. Beta-manganese phases in ternary system of transition elements with Si, Ge or Sn. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 236:40–48, 1966.
- [13] E. Lugscheider and K.-D. Partz. High temperature brazing of stainless steel with nickel base filler metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7. *Welding Research Supplement*, 6:160–164, 1983.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage



## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Après avoir vu le comportement du métal d'apport seul et l'approche métallurgique des interactions entre la brasure et les métaux de base, les différents métaux de base sont étudiés indépendamment. Ils sont au nombre de quatre : trois alliages base nickel (Ni 201, Alliage 600 et Alliage 625) et un acier inoxydable ferritique (AISI 444). Pour chacun des matériaux, la microstructure a été étudiée à l'état initial puis après un traitement thermique conforme au cycle de brasage. En plus des analyses métallurgiques, le comportement mécanique a été caractérisé en traction à température ambiante et en fluage anisotherme pour les feuillards et pour les intercalaires. Enfin, l'approche mécanique des interactions entre la brasure et les métaux de base sera abordée.

### 1. Présentation des métaux de base

A l'état initial, les métaux de base sont réceptionnés avec différentes gammes de transformation. Une couleur est associée à chaque métal de base : bleu pour le Ni 201, orange pour l'Alliage 600, gris pour l'AISI 444 et jaune pour l'Alliage 625. Le **Ni 201** est reçu à l'état recuit selon la norme AMS 2774. Le traitement se fait à 732 °C sous vide, sous argon ou bien sous atmosphère réductrice. ZAPP fournit la matière sous forme de bobine de feuillard de 50 µm minimum d'épaisseur. Les teneurs minimales et maximales des différents éléments sont données dans le Tableau IV-1 [1].

Tableau IV-1 : Composition chimique du Ni 201 (%m) [1]

Eléments	C	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	S	Si
Min	0	0	0	0	0	Bal.	0	0
Max	0,02	1,0	0,25	0,40	0,35		0,01	0,35

L'**Alliage 600** est également recuit selon la norme AMS 2774 mais à une température plus élevée, environ 1010 °C ± 14 °C. Le refroidissement se fait à l'air ou bien à une vitesse équivalente. Ce matériau n'est pas durcissable par traitement thermique mais uniquement par écrouissage à froid. Le recuit est appliqué pour adoucir le matériau après écrouissage. Les bobines de feuillard de 50 µm minimum d'épaisseur sont fournies par ZAPP. La composition chimique de l'Alliage 600 est détaillée dans le Tableau IV-2 [2].

Tableau IV-2 : Composition chimique de l'Alliage 600 (%m) [2]

Eléments	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
Min	0	0	0	14,0	0	6,0	0
Max	0,35	0,15	1,0	17,0	0,50	10,0	1,0

Eléments	Nb	Ni	P	S	Si	Ta	Ti
Min	0	72,0	0	0	0	0	0
Max	1,0	80,0	0,04	0,015	0,50	0,05	0,50

L'**AISI 444** subit un traitement thermique à 875 °C. Le métal de base est fourni par Allegheny Ludlum et Ugine en bobine de feuillard de 50 µm minimum d'épaisseur. La composition chimique est donnée dans le Tableau IV-3 [3].

Tableau IV-3 : Composition chimique de l'AISI 444 (%m) [3]

Eléments	C	Cr	Fe	Mn	Mo	N
Min	0,013	17,50	74,07	0	1,75	0
Max	0,025	19,50	80,49	1,0	2,50	0,035

Eléments	Ni	P	S	Si	Ti (+Nb)
Min	0	0	0	0	0,20
Max	1,0	0,04	0,03	1,0	0,80

L'**Alliage 625** est recuit entre 950 °C et 1000 °C suivi d'une trempe à l'eau ou à l'air. Le temps de traitement est adapté à l'épaisseur des pièces. Les fournisseurs des plaques de séparation en Alliage 625 sont ATI,

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Aubert et Duval et Haynes International. Les fournisseurs des barres de fermeture en Alliage 625 sont Aubert et Duval, Esco (Formetal), Microfusion de alumino et Microsteel. Les teneurs minimales et maximales de chaque élément chimique sont données dans le Tableau IV-4 pour l'Alliage 625 [4] [5].

Tableau IV-4 : Composition chimique de l'Alliage 625 (%m) [4] [5]

Eléments	Al	C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo
Min	0	0	0	20,0	0	0	8,0
Max	0,40	0,10	1,0	23,0	5,0	0,50	10,0

Eléments	Nb	Ni	P	S	Si	Ta	Ti
Min	3,15	58,0	0	0	0	0	0
Max	4,15	68,85	0,015	0,015	0,50	0,050	0,40

Certaines propriétés physiques comme la conductivité thermique et le coefficient de dilatation sont données pour chacun des métaux de base à partir des données fournies par les fabricants, Figure IV-1 et Figure IV-2 [1] [2] [3] [4].

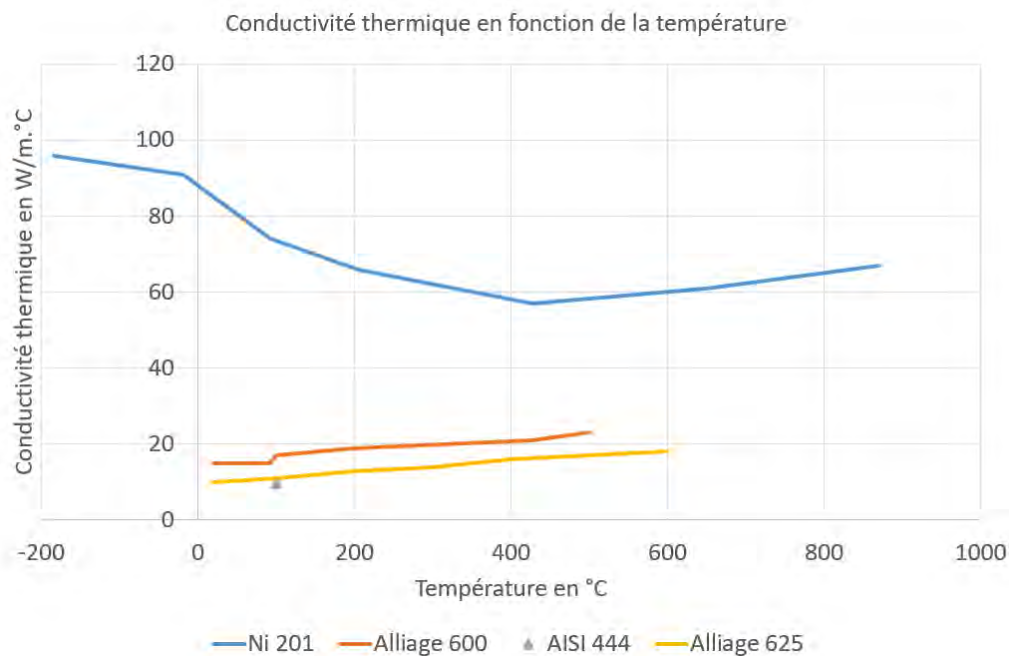


Figure IV-1 : Conductivité thermique en fonction de la température pour les différents métaux de base [1] [2] [3] [4]

La conductivité thermique du Ni 201 est largement supérieure à celle des autres nuances, ce qui justifie totalement son utilisation pour la production d'échangeurs de chaleur.

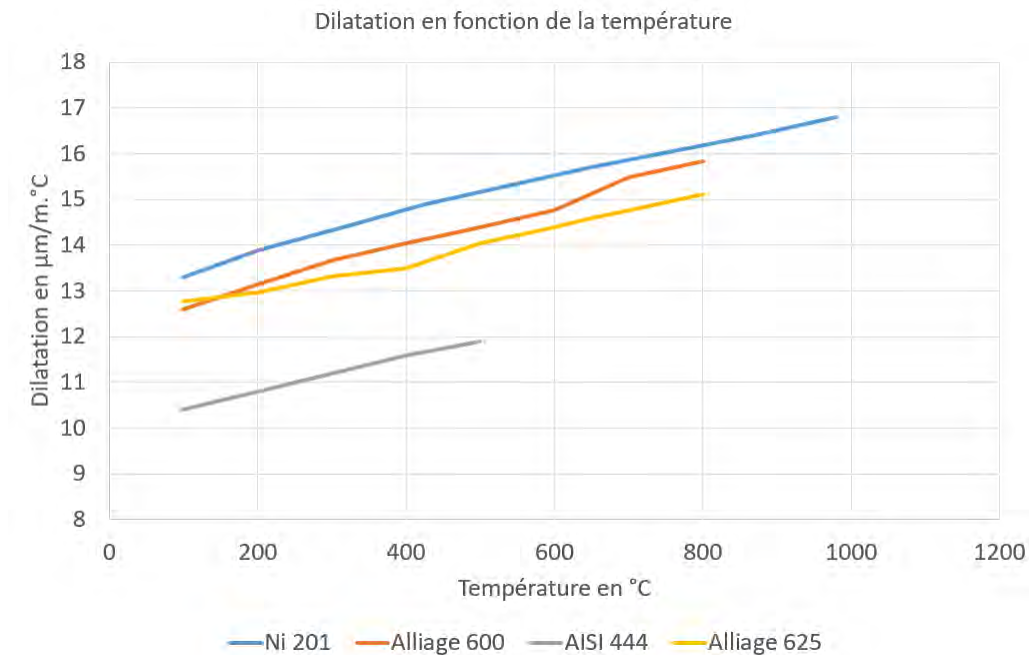


Figure IV-2 : Coefficient de dilatation en fonction de la température pour les différents métaux de base [1] [2] [3] [4]

Les trois substrats base nickel ont des coefficients de dilatation assez proches. Cependant, le Ni 201 se dilate un peu plus que les deux autres nuances. L'AISI 444 possède, quant à lui, un coefficient de dilatation plus faible. L'association de ces métaux de base possédant des coefficients de dilatation différents peut engendrer des contraintes thermomécaniques dues aux incompatibilités de déformation pendant le cycle de brasage pouvant conduire à des non conformités.

### 1.1. Aspects métallurgiques

Des cartographies EBSD ont été réalisées sur le Ni 201, l'Alliage 600, l'AISI 444 et l'Alliage 625 et ont permis de récupérer des informations sur le taux de recristallisation, la microstructure et la texture, Tableau IV-5. Les fractions recristallisées en bleu, sous-structurées en jaune et déformées en rouge correspondent respectivement à des angles de désorientation inférieurs à  $1^\circ$ , compris entre  $1^\circ$  et  $7,5^\circ$  et supérieurs à  $7,5^\circ$ . La taille moyenne des grains est donnée avec un intervalle de confiance de 95 % pour chaque métal de base. Les tailles minimales et maximales des grains sont également précisées ainsi que le nombre total de grains analysés. Les joints de grains sont repérés en noir pour tous les métaux de base et les joints de macles en rouge pour le Ni 201, l'Alliage 600 et l'Alliage 625. L'angle de désorientation pour les joints de grains est fixé à  $15^\circ$  [6] [7] [8] [9]. Les cartographies d'orientation indiquent la distribution des plans  $\{hkl\}$  et les couleurs attribuées aux différentes orientations sont indiquées sur la figure de pôle inverse, Figure IV-3. Elles permettent de visualiser assez simplement l'existence d'une texture cristallographique. La direction  $z_0$  est normale au feuillard.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

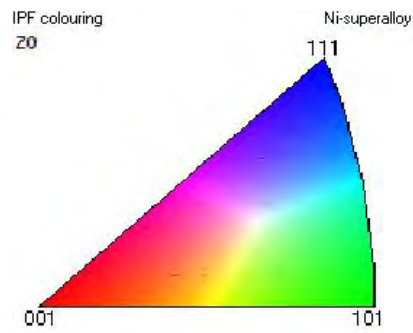

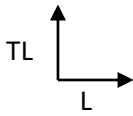
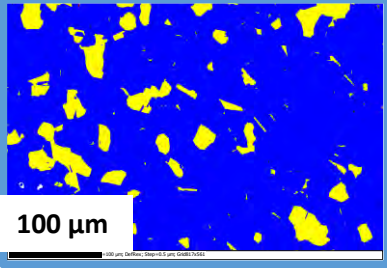
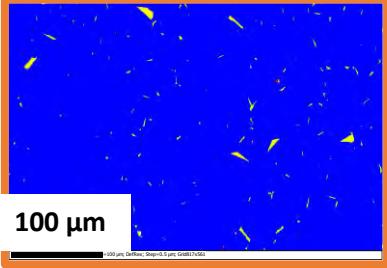
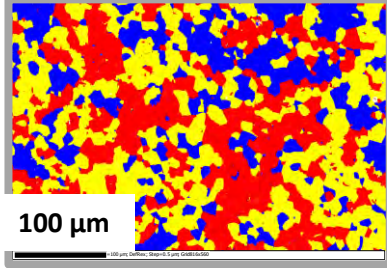

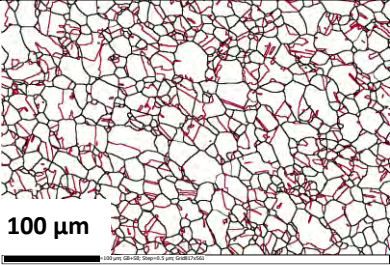
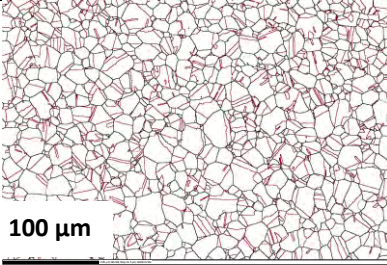
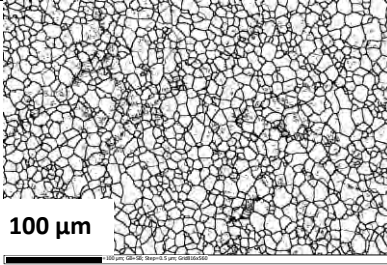
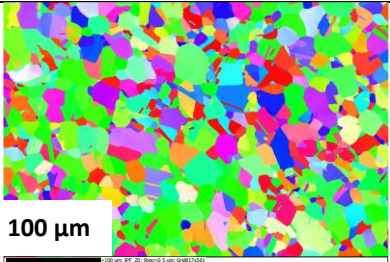
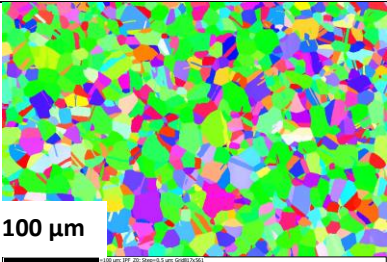
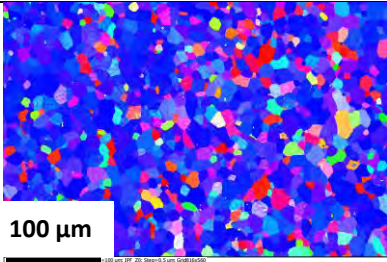


Figure IV-3 : Code couleur de la figure de pôle inverse (texture cristallographique)

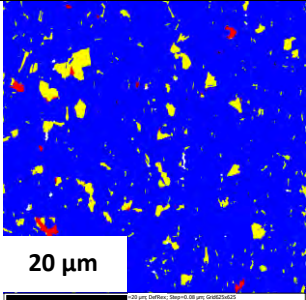
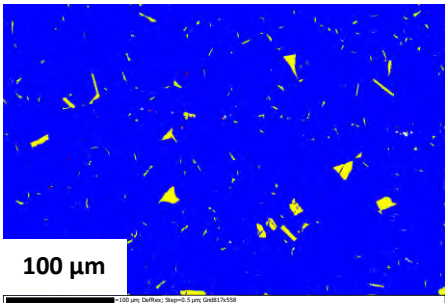
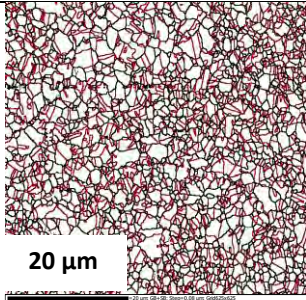
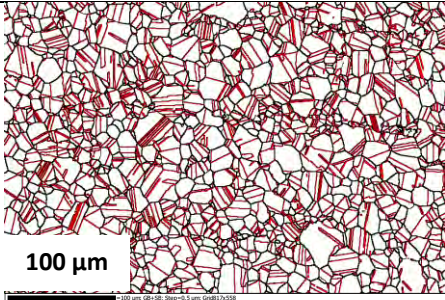
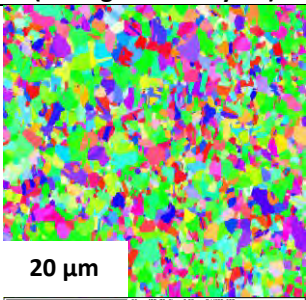
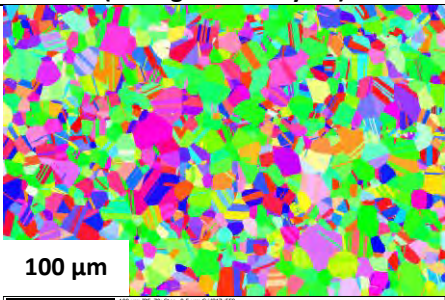
Le pas d'analyse utilisé est de  $0,5\ \mu\text{m}$  dans tous les cas, excepté pour les analyses en peau de l'Alliage 625 où le pas est de  $0,08\ \mu\text{m}$ . Le pas sélectionné est plus petit car la taille moyenne des grains est très petite, de l'ordre de 1 ou  $2\ \mu\text{m}$ .

# Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-5 : Cartographies EBSD pour les différents métaux de base à l'état initial

<div>  <div> <b>Fraction recristallisée</b>  <b>Fraction sous-structurée</b>  <b>Fraction déformée</b> </div> </div> <div>  </div>		
Ni 201	Alliage 600	AISI 444
 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recristallisée : 84,8 %            Fraction sous-structurée : 15,1 %            Fraction déformée : 0,1 %</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recristallisée : 98,8 %            Fraction sous-structurée : 1,1 %            Fraction déformée : 0,1 %</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recristallisée : 23,7 %            Fraction sous-structurée : 40,6 %            Fraction déformée : 35,7 %</p>
<div>  <div> <b>Joint de grains</b>  <b>Joint de macles</b> </div> </div>		
 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Taille moyenne des grains :  <math>15,0 \pm 0,4 \mu\text{m}</math>            Taille minimale et maximale des grains : 1,6 <math>\mu\text{m}</math> et 66,0 <math>\mu\text{m}</math>            (1288 grains analysés)</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Taille moyenne des grains :  <math>14,1 \pm 0,3 \mu\text{m}</math>            Taille minimale et maximale des grains : 1,6 <math>\mu\text{m}</math> et 53,1 <math>\mu\text{m}</math>            (1511 grains analysés)</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Taille moyenne des grains :  <math>9,9 \pm 0,1 \mu\text{m}</math>            Taille minimale et maximale des grains : 1,6 <math>\mu\text{m}</math> et 42,3 <math>\mu\text{m}</math>            (3196 grains analysés)</p>
 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>



Alliage 625	
Peau	Cœur
 <p>20 µm</p> <p>Fraction recrystallisée : 93,5 % Fraction sous-structurée : 5,9 % Fraction déformée : 0,6 %</p>	 <p>100 µm</p> <p>Fraction recrystallisée : 98,0 % Fraction sous-structurée : 2,0 %</p>
 <p>20 µm</p> <p>Taille moyenne des grains : <math>1,62 \pm 0,02 \mu\text{m}</math> Taille minimale et maximale des grains : 0,88 µm et 17,92 µm (8991 grains analysés)</p>	 <p>100 µm</p> <p>Taille moyenne des grains : <math>12,5 \pm 0,3 \mu\text{m}</math> Taille minimale et maximale des grains : 1,6 µm et 55,3 µm (2014 grains analysés)</p>
 <p>20 µm</p>	 <p>100 µm</p>

Les métaux base nickel (Ni 201, Alliage 600 et Alliage 625) présentent une grande fraction recrystallisée en bleu et sous-structurée en jaune. Au contraire, le métal base fer, l'AISI 444, possède une majorité de fraction sous-structurée en jaune et déformée en rouge. Le niveau d'énergie initialement stocké dans le matériau n'est donc pas le même. Il n'est pas exclu que le cycle de brasage puisse induire des évolutions microstructurales différentes à cause des phénomènes de recrystallisation.

A l'état initial, la taille moyenne des grains des alliages base nickel (Ni 201 et Alliage 600) est d'environ 15 µm. L'acier inoxydable ferritique possède, quant à lui, une taille moyenne des grains de l'ordre de 10 µm. Dans le cas de l'Alliage 625, un comportement différent a été mis en évidence entre le cœur et la peau. En effet, à l'état initial en extrême surface, une fine couche de petits grains de taille moyenne inférieure à 2 µm est observée. Au contraire, les grains à cœur possèdent une taille moyenne comprise entre 12 et 13 µm. Les grains de petite taille ont pu être observés grâce à un polissage très léger alors que les grains à cœur ont pu être analysés après un polissage prolongé. Cette couche de petits grains en surface doit être due au procédé de mise en forme.

Les trois métaux base nickel (Ni 201, Alliage 600 et Alliage 625) présentent la même texture avec une majorité de grains verts. La direction [1,0,1] des grains observés est normale par rapport au plan de laminage d'après le code couleur de la figure de pôle inverse, Figure IV-3. Pour l'AISI 444, une majorité de grains bleus est obtenue. Dans ce cas-là, la direction normale au plan de laminage est la [1,1,1].



Le lien avec les propriétés mécaniques va maintenant être étudié.

### 1.2. Aspects mécaniques

Les propriétés mécaniques des métaux de base à l'état initial (B1) ont été déterminées en traction à température ambiante. Les résultats sont rassemblés sur la Figure IV-4. La valeur indiquée correspond à la moyenne et les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales par rapport à la moyenne. La limite d'élasticité, la résistance maximale et l'allongement à rupture sont respectivement notés  $R_{p0,2}$  en MPa,  $R_m$  en MPa et  $A_r$  en %.

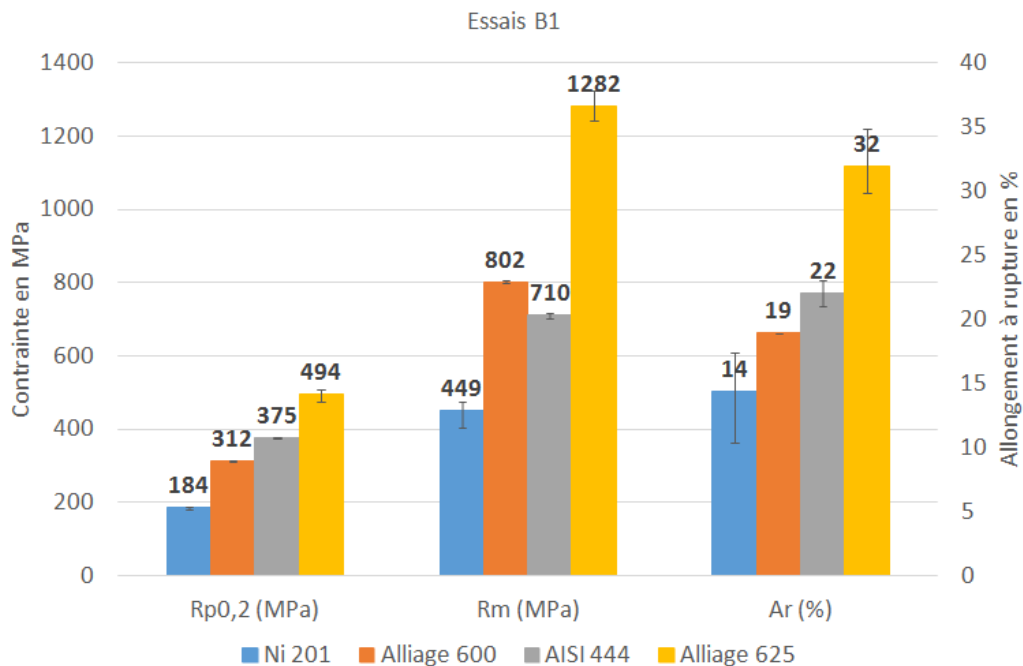


Figure IV-4 : Propriétés mécaniques après traction à température ambiante (vitesse de déplacement traverse de 0,02 mm/s) pour les métaux de base à l'état initial (B1)

Tous les matériaux testés s'écrouissent beaucoup. Le recuit de fin de fabrication est probablement à l'origine de ce comportement. Sans surprise, le Ni 201 confirme son emboutissabilité plus aisée en termes d'efforts appliqués mais présente néanmoins un allongement réparti assez réduit probablement due à l'épaisseur du feuillard. Cependant, comme le mode de sollicitation mécanique lors de l'emboutissage s'écarte significativement de celui appliqué lors d'un essai de traction, cet allongement réparti réduit peut ne pas poser de problème. En effet, l'examen des faciès de rupture proposé plus loin, démontre la grande ductilité des matériaux via la réduction de section à rupture.

Le Tableau IV-6 propose un comparatif des propriétés mécaniques pour les métaux de base sous forme de produits minces et de produits épais.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-6 : Comparaison des propriétés mécaniques des métaux de base en produits minces et en produits épais

Données expérimentales (produits minces)				
Métaux de base	Ni 201	Alliage 600	AISI 444	Alliage 625
<b>R<sub>p0,2</sub> (MPa)</b>	184	312	375	494
<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	449	802	710	1282
<b>Ar (%)</b>	14	19	22	32

Données issues de la littérature (produits épais)				
Métaux de base	Ni 201 [10]	Alliage 600 [11]	AISI 444 [12]	Alliage 625 [13]
<b>R<sub>p0,2</sub> (MPa)</b>	100	170 à 345	300	414 à 621
<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	380	550 à 725	420	827 à 1034
<b>Ar (%)</b>	50	35 à 55	20	30 à 55

D'après ces résultats, il semblerait que les produits minces présentent une meilleure résistance mécanique que les produits épais mais au détriment de l'allongement à rupture. Cela signifie que les produits minces possèdent une taille moyenne des grains plus petite comparativement à celle des produits épais. En effet, pour une même taille moyenne des grains, les produits épais devraient présenter de meilleures propriétés mécaniques. A partir de la loi d'Hall-Petch, il est alors possible de remonter au rapport entre la taille moyenne des grains pour les produits minces et les produits épais. D'après les données expérimentales et les données issues de la littérature, il y a un rapport compris entre 1,5 et 1,8 pour la taille moyenne des grains des produits minces et des produits épais pour obtenir ces résultats.

Il est également possible qu'il s'agisse d'un effet de structure. En effet, une fois la striction démarrée, le matériau n'est pas du tout sollicité de la même manière sur éprouvette épaisse et sur éprouvette mince. Une forte localisation de la déformation peut se produire pour les feuillards précipitant alors la rupture par rapport au cas d'une éprouvette plus épaisse.

Les faciès de rupture pour chacun des métaux de base après traction à température ambiante sont présentés sur la Figure IV-5.

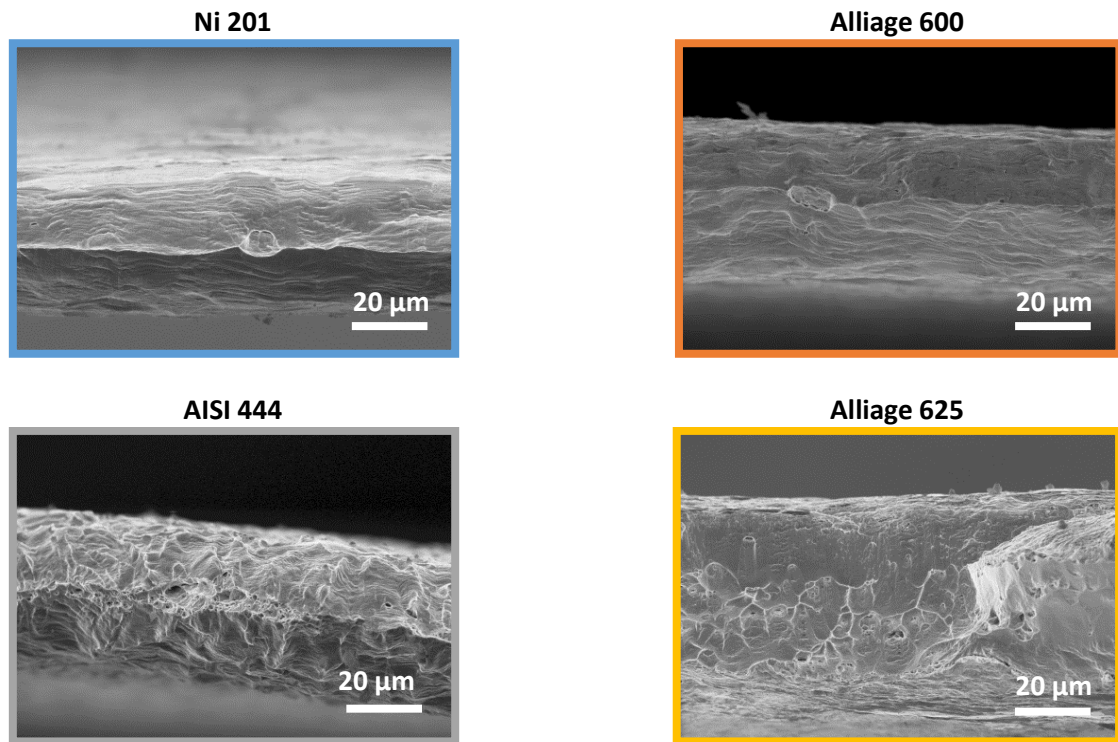


Figure IV-5 : Faciès de rupture pour les différents métaux de base après traction à température ambiante à l'état initial (B1)

Le Ni 201 et l'AISI 444 présentent une striction quasi totale comme le montre l'arête au niveau du centre du faciès de rupture. Cette grande ductilité, traduite par une réduction d'aire ou Z% importante, indique que la déformation est presque totale avant d'atteindre la rupture. Cette propriété est très avantageuse pour la mise en forme. Ces matériaux possèdent donc très peu d'inclusions à l'état initial. Les faciès de rupture pour l'Alliage 600 et l'Alliage 625 sont un peu différents, particulièrement pour l'Alliage 625 où des cupules sont visibles, traduisant la présence d'inclusions.

A partir de ces essais de traction et grâce à la loi de Hollomon, Équation IV-1, il est possible de remonter au coefficient d'écrouissage  $n$  et de résistance  $k$  du métal de base. Ces paramètres sont utiles pour l'emboutissage des feuillards.

Équation IV-1 : Expression de la loi de Hollomon [14]

$$\ln \sigma_1 = n \times \ln \varepsilon_1 + \ln k$$

La valeur de  $n$  correspond à la pente de la régression linéaire obtenue pour les couples  $\frac{\ln \sigma_1}{\ln \varepsilon_1}$  enregistrés durant l'essai de traction [14]. Le coefficient d'écrouissage  $n$  se mesure généralement au-delà de 8 ou 10 % d'allongement [14]. Il est donné pour chaque métal de base dans le Tableau IV-7 avec le coefficient de résistance  $k$ .

Tableau IV-7 : Coefficient d'écrouissage  $n$  et de résistance  $k$  pour les différents métaux de base

Métaux de base	Ni 201	Alliage 600	AISI 444	Alliage 625
Coefficient d'écrouissage $n$	0,35	0,42	0,17	0,42
Résistance $k$	18,85	24,73	19,45	27,38

Ce coefficient d'écrouissage  $n$  donne une représentation de la capacité de consolidation du métal en traction. Cette consolidation joue un double rôle. D'une part, elle augmente le niveau de déformation que peut supporter le métal et d'autre part, elle permet surtout une meilleure répartition des déformations [15]. L'Alliage 600 et l'Alliage 625 possèdent les coefficients d'écrouissage les plus élevés. Ils présentent donc une meilleure formabilité que le Ni 201 et que l'AISI 444. Cependant, leur résistance élevée nécessite l'utilisation

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

d'outillages appropriés. Les résultats pour l'Alliage 625 sont donnés à titre indicatif car ce matériau n'est pas concerné par la mise en forme par emboutissage. Le formage constitue une des étapes de la fabrication et il semble logique de s'interroger sur le devenir des propriétés mécaniques des feuillards emboutis à l'issue du traitement de brasage. En effet, l'opération de brasage conduit à des évolutions microstructurales provoquées par le cycle thermique de brasage d'une part et par les interactions avec la brasure d'autre part.

De plus, des essais isothermes à différentes températures ont été réalisés sur le Ni 201 et l'Alliage 600. Il est alors possible de caractériser et de comparer la résistance des métaux de base tout au long du cycle de brasage et de connaître l'influence de la température sur l'évolution des propriétés mécaniques. Ces essais ont été réalisés dans le cadre d'une précédente étude par Jonathan Hugues. Pour ces essais, les propriétés mécaniques en traction des différents matériaux ont été déterminées à 20 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C et 1100 °C. Ces expérimentations ont été réalisées sur des éprouvettes de 50 µm d'épaisseur, avec une zone utile de 10 mm de large et de 30 mm de long, à une vitesse de déplacement traverse de 0,02 mm/s. Les têtes des éprouvettes ont été renforcées en soudant par points des coupons en Alliage 718 afin de limiter leur déformation. De plus, pour les deux températures les plus élevées, un flux d'argon était injecté dans le four afin de limiter au maximum l'oxydation des éprouvettes. A noter aussi que les dimensions des éprouvettes ne permettaient pas de réaliser un suivi par extensométrie laser ou autre. Ainsi, la déformation est calculée à partir des données de la traverse.

L'évolution des propriétés mécaniques du Ni 201 et de l'Alliage 600 en fonction de la température est présentée dans le Tableau IV-8. Lorsque cela était possible, trois essais par condition ont été réalisés.

Tableau IV-8 : Evolution des propriétés mécaniques pour le Ni 201 et l'Alliage 600 en fonction de la température (vitesse de déplacement traverse de 0,02 mm/s)

Température	20 °C		200 °C		400 °C		600 °C	
Matière	Ni 201	Alliage 600	Ni 201	Alliage 600	Ni 201	Alliage 600	Ni 201	Alliage 600
R <sub>p0,2</sub> (MPa)	244	400	195	317	182	324	134	289
R <sub>m</sub> (MPa)	431	731	352	663	320	677	201	641
Ar (%)	26	30	18	30	22	32	34	34

Température	800 °C		1000 °C		1100 °C	
Matière	Ni 201	Alliage 600	Ni 201	Alliage 600	Ni 201	Alliage 600
R <sub>p0,2</sub> (MPa)	68	142	46	41		28
R <sub>m</sub> (MPa)	90	189	58	52		42
Ar (%)	28	52	4	56		61

Les essais sur le Ni 201 ont pu être effectués jusqu'à 1100 °C. Néanmoins, à cette dernière température, le résultat des trois essais de traction n'étant pas reproductible, il n'est pas reporté dans le tableau. En revanche, pour l'Alliage 600, les essais ont pu être réalisés à toutes les températures de l'étude.

Les évolutions des propriétés mécaniques pour le Ni 201 et l'Alliage 600 sont similaires. La limite d'élasticité (R<sub>p0,2</sub>) et la résistance maximale (R<sub>m</sub>) diminuent alors que l'allongement à rupture (Ar) tend plutôt à augmenter avec l'élévation de la température. De plus, une chute importante des propriétés mécaniques est observée autour de 600 °C. Néanmoins, à ces températures et même au-delà, tous les alliages présentent une ductilité importante. Lorsque les températures de 1000 °C sont atteintes, les alliages rentrent dans leur domaine de remise en solution. Il n'est pas étonnant ainsi d'observer une diminution importante des propriétés mécaniques souvent accompagnée d'une explosion de la taille de grains dans ce domaine de température. Les observations métallographiques précédentes ont permis de confirmer ces hypothèses, particulièrement pour le Ni 201.

Enfin, même si les essais à très haute température ont été réalisés sous flux d'argon, l'oxydation des éprouvettes, bien que réduite, était présente. La présence d'une couche d'oxydes d'une épaisseur de

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

quelques micromètres conduit en général à un gain de propriétés moyennes par effet composite sur des produits aussi minces. Cependant, dans notre cas, du fait de la courte durée des essais, les épaisseurs des couches d'oxydes sont trop faibles pour contribuer significativement à la réponse mécanique du feuillard.

Il est difficile de comparer les valeurs déterminées à 20 °C dans cette étude avec les essais B1 présentés précédemment car dans un cas, la déformation a été obtenue à partir du déplacement de la traverse et dans l'autre cas, à partir du gradient de déplacement donné par l'extensomètre. Avec ce dernier système de mesures, pour les deux alliages (Ni 201 et Alliage 600), la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et l'allongement à rupture ( $A_r$ ) sont plus faibles et la résistance maximale ( $R_m$ ) est plus importante.

### Synthèse intermédiaire :

*L'étude des métaux de base à l'état initial a permis de mettre en évidence l'évolution des propriétés mécaniques entre un produit épais et un produit mince avec une augmentation de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et de la résistance maximale ( $R_m$ ) au détriment de l'allongement à rupture ( $A_r$ ) dans le cas des produits minces. Ceci traduit l'effet d'une taille moyenne des grains plus petite pour les produits minces comparativement aux produits épais ou bien un effet de structure. Il est certain que le traitement thermique de brasage atténue ces effets, notamment à cause de la modification du nombre de grains dans l'épaisseur du fait de l'augmentation de la taille moyenne des grains. En revanche, lors du refroidissement, des phénomènes de précipitation de carbures par exemple ou bien de phases durcissantes  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb$ ), dans le cas de l'Alliage 625, peuvent dans ce cas accroître les propriétés mécaniques.*

*Les essais mécaniques isothermes ont montré, quant à eux, une diminution logique des propriétés avec l'augmentation de la température.*

*Enfin, la composition chimique de l'atmosphère présente dans l'enceinte industrielle de brasage doit être prise en compte car elle peut favoriser l'oxydation et/ou la sublimation préférentielle puis l'évaporation de certains éléments, notamment le manganèse et le cuivre. Dans notre cas, ce phénomène concerne essentiellement le manganèse.*


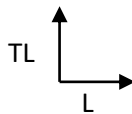
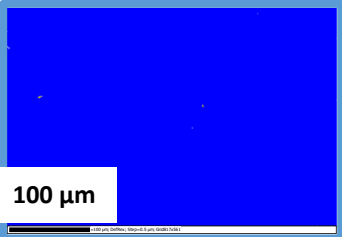
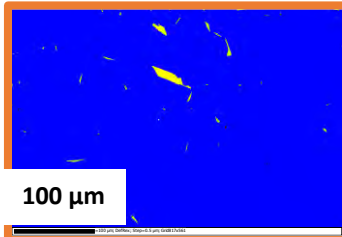
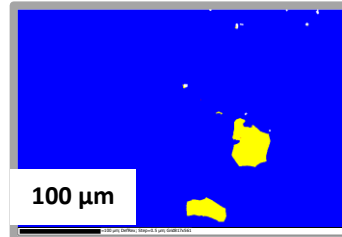

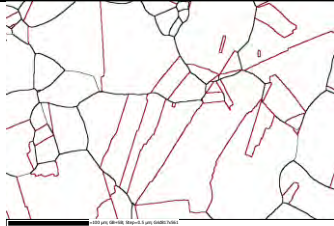
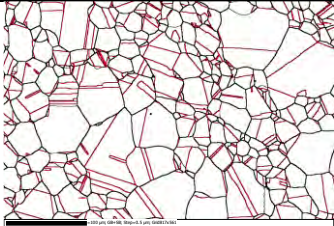
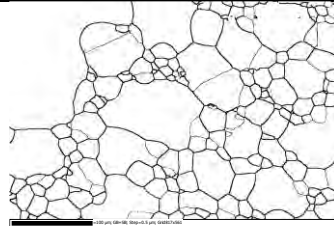

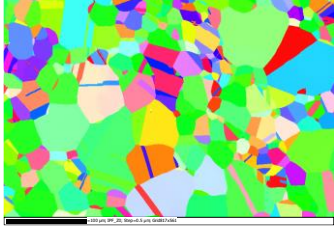
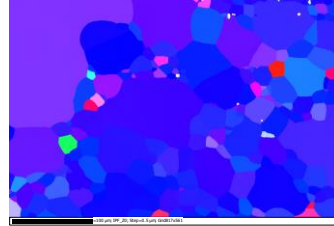
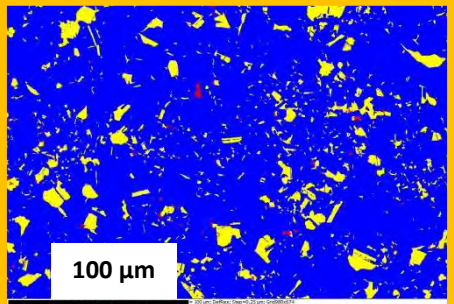
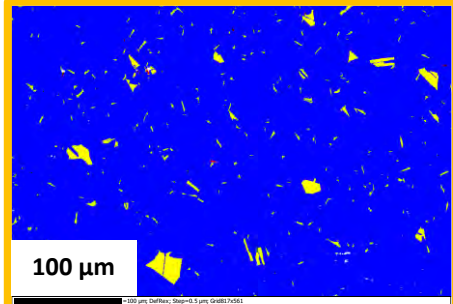
Suite à la présentation des propriétés des différents métaux de base, les effets du cycle de brasage sur les évolutions microstructurales vont être précisés. Afin de mener à bien cette partie de l'étude, il a fallu tenir compte des spécificités du système étudié, c'est-à-dire des produits minces exposés à haute température dans une atmosphère industrielle complexe.

## 2. Evolution de l'état métallurgique à l'issue du cycle de brasage : métaux de base

La microstructure des différents métaux de base a été étudiée par EBSD après un traitement thermique conforme au cycle de brasage. Plusieurs cartographies sont alors obtenues : taux de recristallisation, microstructure et texture. Elles sont présentées dans le Tableau IV-9 pour le Ni 201, l'Alliage 600, l'AISI 444 et l'Alliage 625.

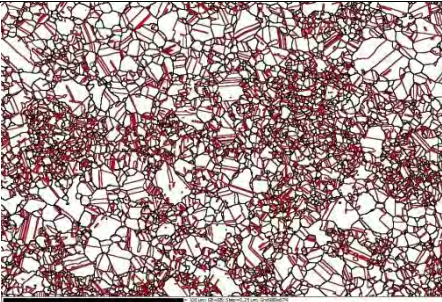
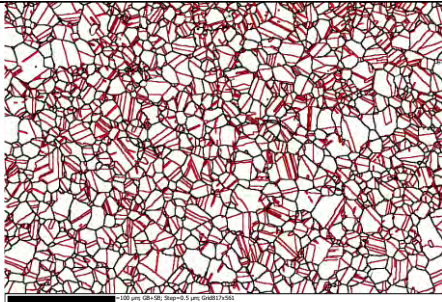
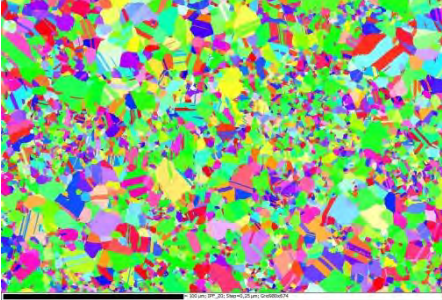
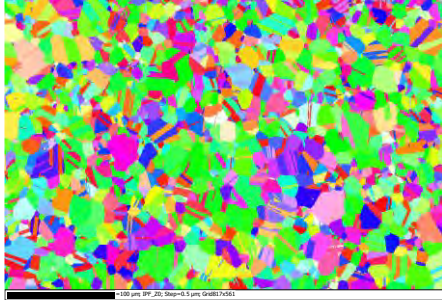
## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-9 : Cartographies EBSD pour les différents métaux de base après un traitement thermique conforme au cycle de brasage

<div>  <div> <p>Fraction recrystallisée</p> <p>Fraction sous-structurée</p> <p>Fraction déformée</p> </div> </div> <div>  </div>		
Ni 201	Alliage 600	AISI 444
 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recrystallisée : 100 %</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recrystallisée : 99,3 % Fraction sous-structurée : 0,7 %</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recrystallisée : 97,3 % Fraction sous-structurée : 2,7 %</p>
<div>  <div> <p>Joint de grains</p> <p>Joint de macles</p> </div> </div>		
 <p>Taille moyenne des grains : <math>96,6 \pm 25,4 \mu\text{m}</math> Taille minimale et maximale des grains : 3,3 <math>\mu\text{m}</math> et 416,4 <math>\mu\text{m}</math> (98 grains analysés)</p>	 <p>Taille moyenne des grains : <math>25,9 \pm 1,6 \mu\text{m}</math> Taille minimale et maximale des grains : 1,6 <math>\mu\text{m}</math> et 129,9 <math>\mu\text{m}</math> (284 grains analysés)</p>	 <p>Taille moyenne des grains : <math>32,6 \pm 3,9 \mu\text{m}</math> Taille minimale et maximale des grains : 1,8 <math>\mu\text{m}</math> et 187,6 <math>\mu\text{m}</math> (202 grains analysés)</p>
		
Alliage 625		
Peau	Cœur	
 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recrystallisée : 88,7 % Fraction sous-structurée : 10,8 % Fraction déformée : 0,5 %</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction recrystallisée : 97,1 % Fraction sous-structurée : 2,8 % Fraction déformée : 0,1 %</p>	



## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

 <p>Taille moyenne des grains : <math>3,6 \pm 0,1 \mu\text{m}</math>          Taille minimale et maximale des grains :  <math>0,9 \mu\text{m}</math> et <math>32,4 \mu\text{m}</math>          (3439 grains analysés)</p>	 <p>Taille moyenne des grains : <math>11,1 \pm 0,2 \mu\text{m}</math>          Taille minimale et maximale des grains :  <math>1,6 \mu\text{m}</math> et <math>52,7 \mu\text{m}</math>          (1522 grains analysés)</p>
	

Après un traitement thermique conforme au cycle de brasage, le Ni 201, l'Alliage 600 et l'AISI 444 sont presque entièrement recristallisés. Le cycle thermique a permis la relaxation de l'énergie emmagasinée lors des précédentes étapes du procédé. Pour l'Alliage 625, les résultats sont très similaires. Cela signifie que la température de brasage et/ou le taux de déformation initial ne sont pas suffisants pour enclencher le phénomène de recristallisation. En parallèle, le cycle de brasage n'a pas engendré de modification au niveau de la texture des métaux de base.

Une comparaison de l'évolution de la taille moyenne des grains avant et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage est donnée dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Evolution de la taille moyenne des grains et taille minimale et maximale à l'état initial et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage

Taille moyenne des grains Taille minimale et maximale	Ni 201	Alliage 600	AISI 444	Alliage 625
<b>Etat initial</b>	$15,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$ De $1,5$ à $66,0 \mu\text{m}$	$14,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$ De $1,6$ à $53,1 \mu\text{m}$	$9,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$ De $1,6$ à $42,3 \mu\text{m}$	$1,62 \pm 0,02 \mu\text{m}$ (peau) De $0,88$ à $17,92 \mu\text{m}$ $12,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (cœur) De $1,6$ à $55,3 \mu\text{m}$
<b>Après un traitement thermique conforme au cycle de brasage</b>	$96,6 \pm 25,4 \mu\text{m}$ De $3,3$ à $416,4 \mu\text{m}$	$25,9 \pm 1,6 \mu\text{m}$ De $1,6$ à $129,9 \mu\text{m}$	$32,6 \pm 3,9 \mu\text{m}$ De $1,8$ à $187,6 \mu\text{m}$	$3,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (peau) De $0,9$ à $32,4 \mu\text{m}$ $11,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (cœur) De $1,6$ à $52,7 \mu\text{m}$

Le traitement thermique conforme au cycle de brasage induit de manière évidente un grossissement de la taille moyenne des grains. La taille moyenne des grains atteint environ  $100 \mu\text{m}$  pour le Ni 201,  $26 \mu\text{m}$  pour l'Alliage 600 et  $33 \mu\text{m}$  pour l'AISI 444. Cependant, pour ce dernier alliage, la croissance de grains est hétérogène. En comparant la taille de grains après le traitement thermique à l'épaisseur des feuilards, il est important de mentionner que les feuilards ne possèdent plus qu'un ou deux grains dans l'épaisseur. Les feuilards correspondent donc à des polycristaux plans qui ne possèdent pas habituellement le même comportement que les polycristaux volumique. L'Alliage 625 semble, quant à lui, moins sensible aux effets

#### Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

de la température sur l'accroissement de la taille moyenne des grains. En effet, à cœur, la taille moyenne des grains ne varie quasiment pas et vaut environ 11  $\mu\text{m}$  après le cycle de brasage contre 12,5  $\mu\text{m}$  à l'état initial. En surface, le comportement est similaire à celui de l'AISI 444 avec une croissance hétérogène de la taille de grains.

Après le cycle de brasage, les joints de grains de l'AISI 444 et du Ni 201 ont une forme plutôt courbe ce qui laisse penser que le processus de grossissement de grain était en cours contrairement aux joints de grains de l'Alliage 600 où les interfaces sont planes et traduisent une fin de croissance de grains.

Le Ni 201 ne contient que très peu d'éléments d'alliage, la croissance de grain est donc facilitée. Comparativement, la croissance des grains semble limitée dans l'Alliage 600. La précipitation intergranulaire de carbures de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  entraîne un ancrage des joints de grains en contrôlant efficacement le grossissement de la microstructure [16]. L'AISI 444 montre, quant à lui, une croissance de grains hétérogène dite en collier. L'importante fraction déformée présente dans cet alliage à l'état initial peut expliquer cette croissance de grains, Tableau IV-5. En effet, le diagramme sur la Figure IV-6 indique que la taille de grains résultante dépend du taux de déformation initial et de la température de recuit.

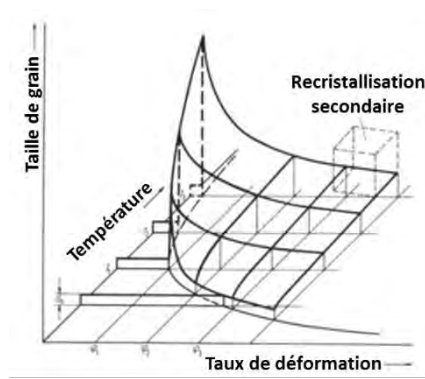


Figure IV-6 : Diagramme de recrystallisation adapté de [17]

Pour des faibles taux de déformation, plus la température de recuit est élevée, plus la taille de grains finale est importante. L'énergie mécanique stockée étant faible, elle permet seulement un grossissement des grains. C'est le cas des alliages base nickel, le Ni 201 et l'Alliage 600. Au contraire, le diagramme montre que pour des taux de déformation élevés et quelle que soit la température de recuit, les grains obtenus seront plus petits. L'énergie mécanique stockée dans le polycristal est suffisante pour provoquer le processus de recrystallisation pendant le traitement thermique. La germination de nouveaux grains est ainsi favorisée et les grains obtenus sont de petite taille. C'est probablement la raison pour laquelle la microstructure de l'AISI 444 après le traitement thermique conforme au cycle de brasage est hétérogène avec la présence de gros et de petits grains causée par des zones initialement recrystallisées et initialement déformées.

Ce grossissement de la taille moyenne des grains à la suite du cycle de brasage a également été caractérisé par Lugscheider et Krappitz [18] pour l'AISI 347 et l'Alliage 625. Au-delà de 1060  $^{\circ}\text{C}$ , la taille de grains augmente très rapidement, Figure IV-7. En effet, le diamètre moyen des grains passe d'environ 20  $\mu\text{m}$  à plus de 100  $\mu\text{m}$  pour un brasage à 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Le temps passé à la température de brasage semble, quant à lui, moins préjudiciable pour la croissance des grains.

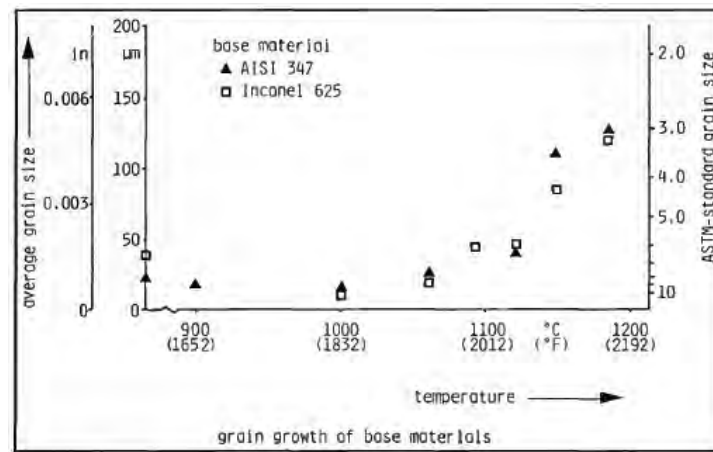


Figure IV-7 : Augmentation de la taille de grains en fonction de la température pour l'AISI 347 et l'Alliage 625 [18]

Wu et al. [19] ont également mis en évidence un grossissement de la taille moyenne des grains à l'issue du cycle de brasage pour l'Inconel 718 et l'Inconel X-750. Cette croissance entraîne une fragilisation à cause de la dégradation de la microstructure et des propriétés mécaniques. Les micrographies à l'état initial et après un cycle de brasage de 300 secondes à 1200 °C sont présentées sur la Figure IV-8. L'évolution de la taille moyenne des grains n'est pas réellement marquée entre 1100 °C et 1150 °C à cause des temps de brasage très courts qui sont utilisés pour le brasage par induction. Cependant, entre l'état initial et le brasage de 300 secondes à 1200 °C, la taille moyenne des grains pour l'Inconel 718 et l'Inconel X-750 passe respectivement de 4 μm à 45 μm, a) et c) sur la Figure IV-8, et de 4,2 μm à 39 μm, b) et d) sur la Figure IV-8.

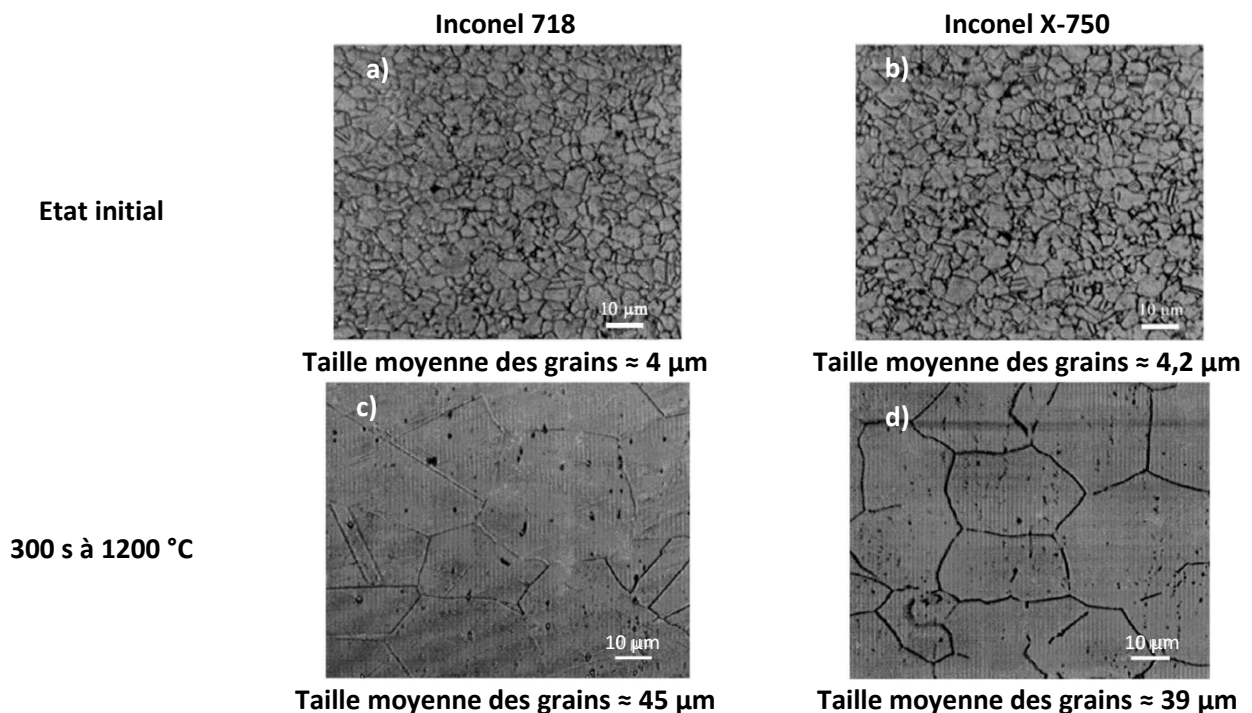


Figure IV-8 : Evolution de la taille moyenne des grains après un cycle de brasage de 300 s à 1200 °C pour l'Inconel 718 et l'Inconel X-750 [19]

Wu et al. [20] ont également observé une augmentation de la taille moyenne des grains après un brasage à 1250 °C pour l'AISI 304 et l'Inconel X-750. La taille moyenne des grains passe respectivement de 6,5 μm à 43,5 μm et de 7,8 μm à 48,7 μm pour chacun des alliages. Cependant, cette croissance n'a pas affecté les propriétés mécaniques résultantes.

### Synthèse intermédiaire :

*Le cycle de brasage induit dans la plupart des cas un grossissement de la taille moyenne des grains qui peut transformer le feuillard initialement polycristallin dans l'épaisseur en un polycristal plan dont l'épaisseur est proche ou inférieure à la taille moyenne des grains. Bien évidemment, comme évoqué dans la bibliographie, les propriétés mécaniques résultantes du feuillard seront impactées par cette modification. De plus, dans le cas des intercalaires emboutis, la mise en température permet de relaxer les contraintes résiduelles induites par la mise en forme et le procédé d'emboutissage. Cette relaxation des contraintes se déroule de manière naturelle au droit des barres, car à cet endroit de la structure, la hauteur des intercalaires est maintenue constante. En revanche, pour les zones éloignées des barres, la structure va relaxer ses contraintes résiduelles dans des conditions de sollicitations imposées par l'empilement de couches. Il s'agit là d'une relaxation de toute la structure qui, si elle n'est pas répartie de manière homogène dans l'ensemble des passes, peut être assurée par l'effondrement ou le flambement d'une ou plusieurs couches. Cette instabilité peut conduire à une dégradation des conditions de brasage répartie de manière plus ou moins aléatoire.*

Afin de faire le lien entre les évolutions microstructurales et les propriétés mécaniques, les différents métaux de base ont été testés en traction à température ambiante après différentes conditions de traitement et en fluage anisotherme. Les structures embouties ont ensuite été caractérisées en compression à température ambiante et également en fluage anisotherme. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

### 3. Relations entre microstructures et propriétés mécaniques

Les propriétés des métaux de base à l'état initial ont été présentées au début de ce chapitre. Afin de comprendre les effets de la température et de l'atmosphère du four de brasage sur l'évolution des propriétés mécaniques, les essais de traction suivants ont été réalisés à température ambiante :

- B1) A l'état initial
- B2) Après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle dans une ampoule en quartz scellée sous vide
- B4) Après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle

Les essais après un traitement thermique sous vide dans l'enceinte de brasage industrielle permettent de caractériser l'effet de la thermique en s'affranchissant des effets de l'atmosphère du four et notamment de la sublimation du manganèse. Les essais après un traitement thermique dans l'enceinte de brasage industrielle cumulent les effets de la thermique et de l'atmosphère de traitement.

Des essais ont également été réalisés sur des éprouvettes prédéformées plastiquement afin de simuler le rôle de la mise en forme par emboutissage. Cependant, aucun effet de la prédéformation plastique et donc de l'emboutissage sur l'évolution des propriétés mécaniques n'a pu être mis en évidence. Ces résultats ne sont pas présents ici. Le traitement thermique ultérieur à la prédéformation plastique permet visiblement de diminuer voire d'effacer les contraintes engendrées. Le matériau se restaure et la densité de dislocations diminue car ces dernières s'annihilent.

L'ensemble des propriétés mécaniques pour le Ni 201, l'Alliage 600, l'AlSi 444 et l'Alliage 625 est donné dans le Tableau IV-11. Les résultats sont repris sous forme d'histogramme sur la Figure IV-9 pour tous les métaux de base : le Ni 201 en bleu, l'Alliage 600 en orange, l'AlSi 444 en gris et l'Alliage 625 en jaune. Le motif représentatif pour chaque condition de traitement est précisé à côté de la référence de l'essai. La valeur numérique indiquée correspond à la moyenne et les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales par rapport à la moyenne.



## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-11 : Propriétés mécaniques après traction à température ambiante (vitesse de déplacement traverse de 0,02 mm/s) pour les métaux de base à l'état initial (B1) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle sous vide (B2) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle (B4)

Métal de base	Ni 201			Alliage 600			AISI 444			Alliage 625		
Essais	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)
B1	184	449	14	312	802	19	375	710	22	494	1282	32
B2	60	319	14	193	552	16	295	443	14	506	1280	31
B4	83	303	11	200	551	16	284	419	10	496	1248	30

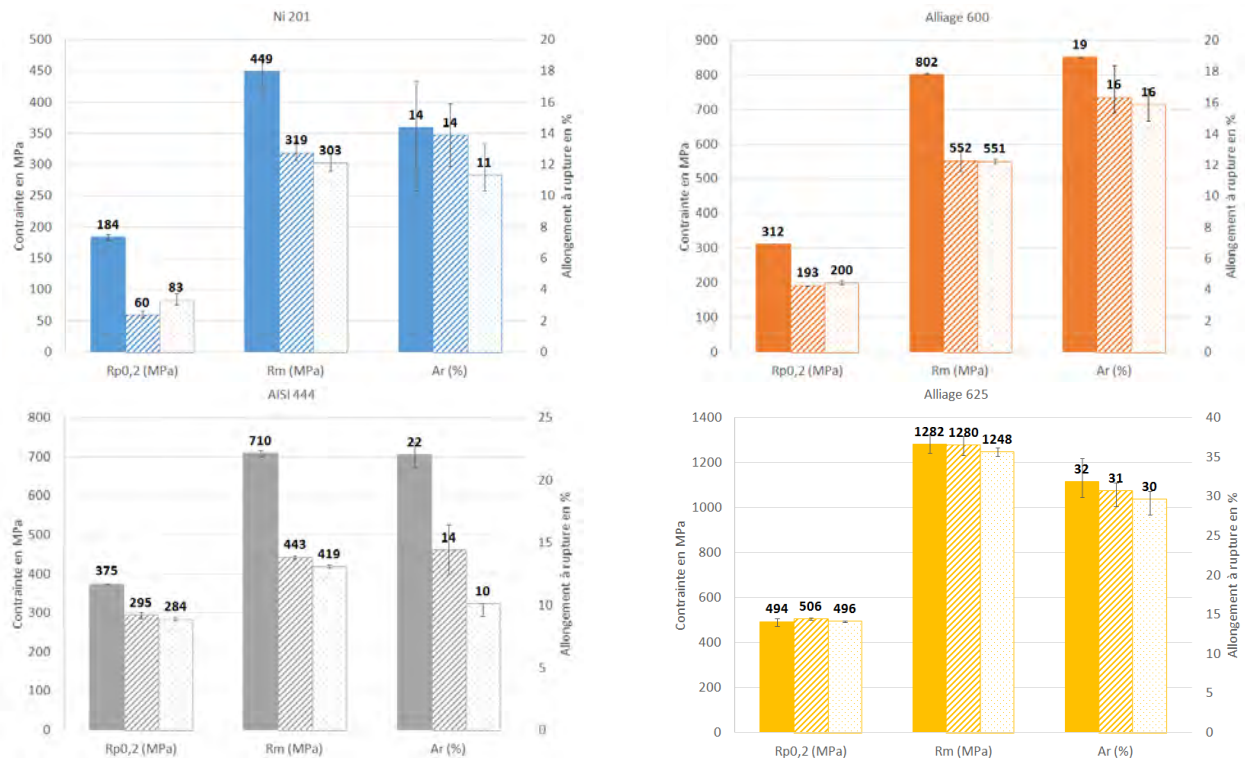


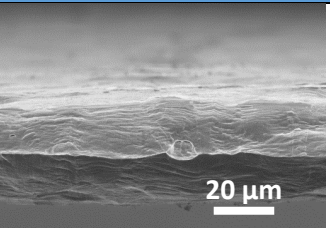
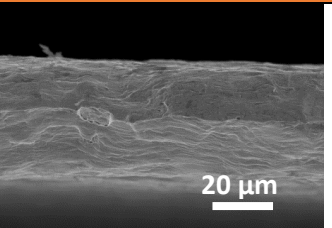
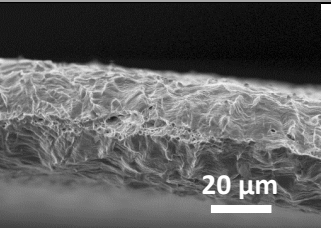
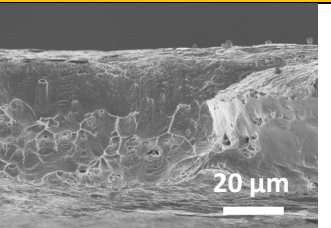
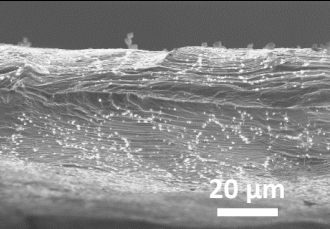
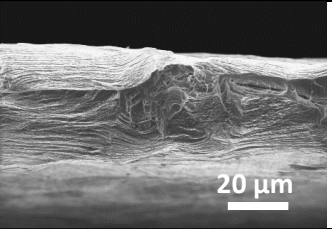
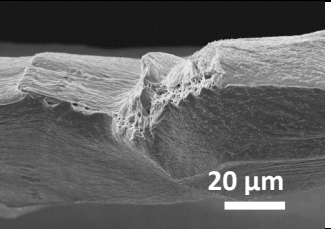
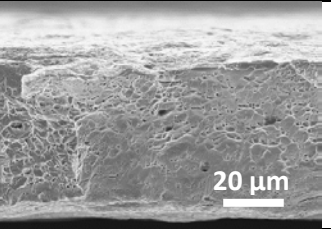
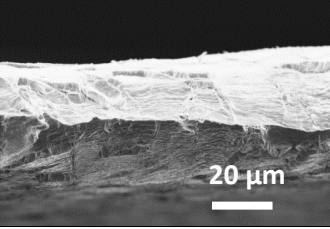
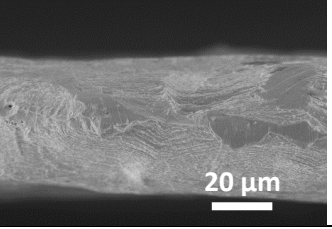
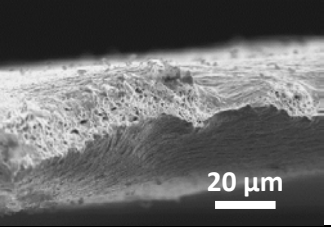
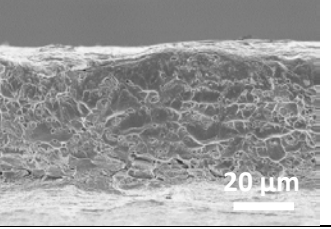
Figure IV-9 : Propriétés mécaniques après traction à température ambiante (vitesse de déplacement traverse de 0,02 mm/s) pour les différents métaux de base à l'état initial (B1) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle sous vide (B2) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle (B4)

Pour ce qui concerne la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et la résistance maximale ( $R_m$ ), elles semblent suivre la même tendance dans le cas du Ni 201, de l'Alliage 600 et de l'AISI 444. En effet, une forte diminution est observée pour les éprouvettes ayant subi un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle. L'influence de la température est du premier ordre comparativement à celle de l'atmosphère. En effet, les résultats dans les ampoules en quartz scellées sous vide et dans l'enceinte de brasage industrielle sont semblables. Pour l'allongement à rupture ( $A_r$ ), l'AISI 444 semble plus sensible aux effets de la température que les autres matériaux, que ce soit sous vide ou dans l'atmosphère de l'enceinte de brasage industrielle. Pour l'Alliage 625, il ne semble pas y avoir d'effet ni de la température, ni de l'atmosphère de traitement thermique et les propriétés mécaniques à l'état initial et après un traitement thermique sous vide ou dans l'enceinte industrielle sont quasi identiques. Le refroidissement n'est pas suffisamment lent pour provoquer la précipitation de la phase  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb$ ) durcissante.

L'ensemble des faciès de rupture pour le Ni 201, l'Alliage 600, l'AISI 444 et l'Alliage 625 est présenté dans le Tableau IV-12.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-12 : Faciès de rupture après traction à température ambiante pour l'état initial (B1) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle sous vide (B2) et après un traitement thermique conforme au cycle de brasage dans l'enceinte industrielle (B4)

Essais	Ni 201		Alliage 600		AISI 444		Alliage 625	
B1								
B2								
B4								



## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

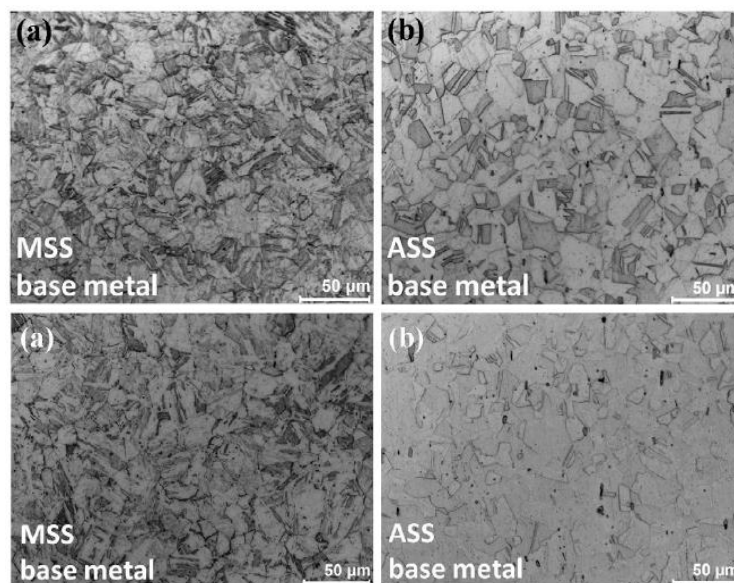
Les faciès de rupture observés révèlent une rupture à caractère ductile avec des réductions d'aire de l'ordre de 100 % pour les différents alliages excepté pour l'Alliage 600 et surtout l'Alliage 625 qui présente des cupules.

Le traitement thermique à la température de brasage n'est pas toujours néfaste pour les propriétés mécaniques des métaux de base comme indiqué par Venkateswaran et al. [21] qui ont caractérisé l'évolution des propriétés mécaniques de deux aciers inoxydables, martensitique et austénitique, avant et après un traitement thermique à 910 °C pendant 15 minutes, Tableau IV-13.

**Tableau IV-13 : Propriétés mécaniques de deux aciers inoxydables, martensitique et austénitique, avant et après un traitement thermique de 15 min à 910 °C [21]**

Base material	As-received (in final heat treated condition)			After exposure to brazing thermal cycle		
	0.2% YS (MPa)	UTS (MPa)	El. (%)	0.2% YS (MPa)	UTS (MPa)	El. (%)
MSS base metal	1059 ± 6	1210 ± 2	19 ± 1	811 ± 9	1210 ± 14	14 ± 1
ASS base metal	261 ± 8	628 ± 3	62 ± 1	239 ± 8	611 ± 3.2	60.7 ± 2

Dans le cas de l'acier inoxydable martensitique, la résistance maximale ( $R_m$ ) est inchangée alors qu'une diminution de la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ) et de l'allongement à rupture ( $A_r$ ) est observée. La chute de la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ) est causée par la dissolution des précipités durcissants de carbures de vanadium et de niobium pendant le traitement thermique à la température de brasage. Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, les propriétés mécaniques avant et après un traitement thermique sont semblables et les microstructures sont inchangées, Figure IV-10. Dans tous les cas, les faciès de rupture sont ductiles avec la présence de cupules [21].



**Figure IV-10 : Micrographies optiques pour l'acier inoxydable martensitique (a) et austénitique (b) à l'état initial (en haut) et après un traitement thermique de 15 min à 910 °C (en bas) [21]**

Cependant, la plupart du temps, des expositions prolongées à haute température provoquent une fragilisation [22] [23] [24] qui se manifeste par une diminution de la résistance à la traction, de la résilience et de la ténacité [19].

Lugscheider et al. [25] ont caractérisé l'évolution de la limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ) et de la résistance maximale ( $R_m$ ) pour deux aciers inoxydables austénitiques, l'AISI 321 et l'AISI 316 Ti, avant et après un traitement thermique de 10 minutes à 1195 °C suivi d'un palier de 1 heure à 1000 °C. Le traitement thermique entraîne une diminution des propriétés mécaniques comme illustré dans le Tableau IV-14.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Tableau IV-14 : Limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et résistance maximale ( $R_m$ ) de l'AISI 321 et de l'AISI 316 Ti avant et après un traitement thermique de 10 min à 1195 °C suivi d'un palier de 1 h à 1000 °C [25]

Métal de base	Avant traitement thermique		Après traitement thermique	
	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)
AISI 321	268	628	214	575
AISI 316 Ti	324	606	183	567

Un traitement thermique à une température de brasage relativement faible peut limiter les modifications de l'état métallurgique et du comportement mécanique [25]. Cependant, la brasure actuellement utilisée chez LTS ne permet pas l'utilisation d'une température de brasage inférieure. Une perspective envisageable serait donc de tester un autre type de brasure possédant une température de liquidus plus faible que celle de la BNi-8 et dont les interactions avec les métaux de base seraient ainsi limitées.

De plus, E. Hall et N. Petch ont montré que lorsque la taille de grains est supérieure à quelques microns, une diminution de la taille de grains conduit à un renforcement général [26] [27]. P. Janssen et al. [28] ont, quant à eux, démontré que lorsque la taille de grains est inférieure à quelques microns, l'effet de la taille de grains est réduit. De plus, C. Keller et E. Hug [29] ont montré qu'une diminution du nombre de grains dans l'épaisseur, en deçà d'une certaine valeur critique, diminue la contrainte d'écoulement.

### Synthèse intermédiaire :

La corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques montre que le traitement thermique à la température de brasage entraîne un accroissement de la taille de grains pour le Ni 201, l'Alliage 600 et l'AISI 444 associé à une diminution des propriétés mécaniques. Cette évolution microstructurale était prévisible car les températures de traitement thermique des métaux de base sont inférieures à la température de brasage. Ce fait expérimental est plutôt problématique pour ce qui concerne la stabilité dimensionnelle des structures brasées. De plus, pour les éprouvettes prédéformées plastiquement, la déformation n'est pas suffisante pour provoquer le processus de recristallisation et la croissance de nouveaux grains « sans » défauts. Pour l'Alliage 625, la taille moyenne des grains est stable, exceptée sur une petite zone en extrême surface. Les propriétés mécaniques sont logiquement inchangées entre les essais à l'état initial et les essais après un traitement thermique conforme au cycle de brasage.

## 4. Approche mécanique des interactions entre la brasure et les métaux de base

Comme vu précédemment, deux types de défauts peuvent alors être définis : d'ordre métallurgique et d'ordre mécanique, sachant qu'ils sont intimement liés, Figure IV-11.

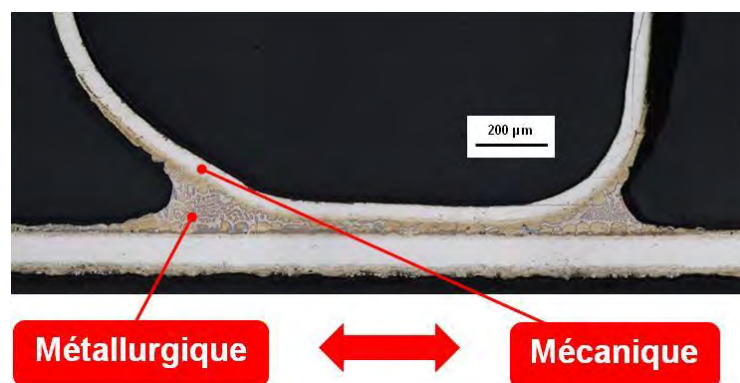


Figure IV-11 : Description des deux principaux types de défauts observés après le cycle de brasage

L'approche métallurgique décrite précédemment a montré qu'il était possible de résoudre localement les problèmes de tenue mécanique associés à la présence des phases eutectiques en effectuant un cycle de brasage long afin de se positionner dans des conditions de brasage isotherme.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

L'approche mécanique va maintenant être abordée dans le présent chapitre. Les défauts géométriques visibles sur les intercalaires sont liés au procédé de mise en forme par emboutissage, Figure IV-12.

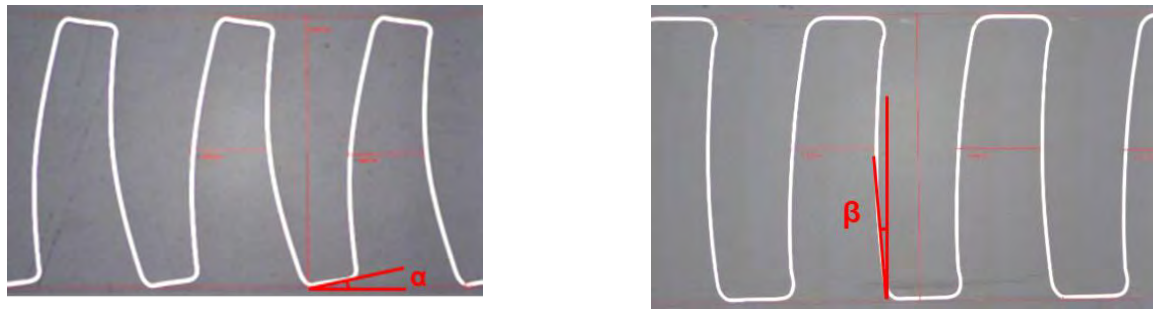


Figure IV-12 : Défauts géométriques observés sur des intercalaires emboutis

Les principaux défauts sont présents au niveau des sommets de l'intercalaire au contact de la plaque de séparation en Alliage 625, et sont définis par un angle  $\alpha$ . L'angle  $\beta$  décrit, quant à lui, la non-verticalité des jambes de l'intercalaire. Ces imperfections dépendent de la forme de l'intercalaire (droit, offset, wavy), des différents paramètres géométriques (hauteur, pas, rayon de courbure), de la matière (Ni 201, Alliage 600 et AISI 444) et de l'épaisseur des feuillets (de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ ) mais aussi des paramètres d'emboutissage sélectionnés pour la mise en forme.

La modélisation du procédé d'emboutissage par l'entreprise Aurock a permis d'avoir une estimation de la déformation plastique emmagasinée dans l'intercalaire suite à sa mise en forme. Les résultats concernent un intercalaire en Ni 201 de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La hauteur, le rayon et le pas de l'onde sont respectivement de 4,44 mm, de 0,2° et de 1,29 mm. Les caractéristiques mécaniques utilisées pour la simulation sont un module d'Young (E) de 207 GPa, un coefficient de Poisson ( $\nu$ ) de 0,33, une limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) de 150 MPa et un allongement à rupture ( $A_r$ ) de 22 %. La répartition des déformations plastiques dans un intercalaire en Ni 201 après emboutissage est donnée sur la Figure IV-13.

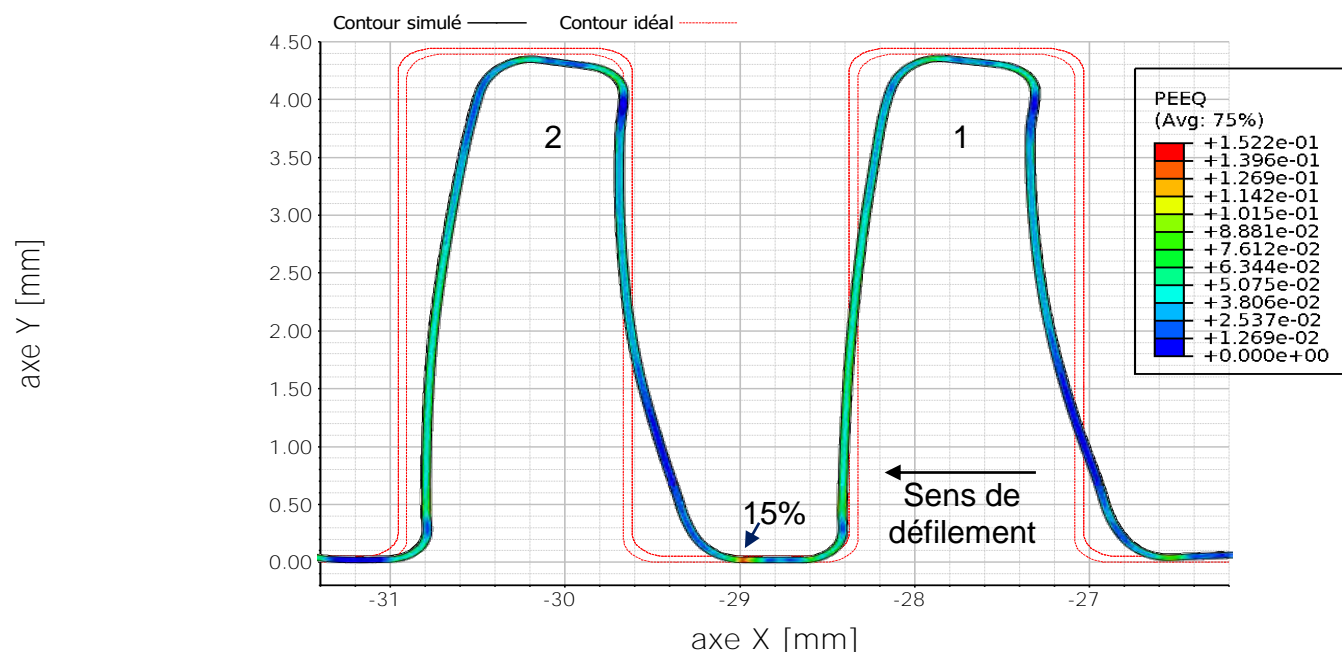


Figure IV-13 : Répartition des déformations plastiques dans un intercalaire en Ni 201 après emboutissage (Aurock)

La répartition des déformations traduit une hétérogénéité significative localisée entre les appuis et les jambes de l'intercalaire. Sans trop de surprise néanmoins, les déformations plastiques, allant de 5 % à 10 %, se localisent dans les arrondis. Un point singulier à 15 % de déformation plastique apparaît en pied d'onde. Ce point faible peut avoir un rôle en cas de flambement. Il est alors légitime de se demander si l'application d'une charge à température ambiante pourrait gommer ces défauts.

Afin d'étudier le comportement d'un intercalaire en compression à température ambiante, un modèle élasto-plastique a été construit. L'intercalaire sélectionné est la référence S4450-43 en Ni 201, Figure IV-14.

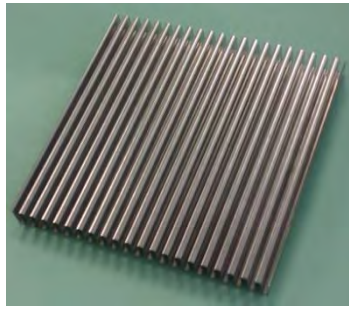


Figure IV-14 : Référence S4450-43 (Ni 201)

La dimension de l'intercalaire est de 50 mm par 50 mm, soit environ une vingtaine d'ondulations. L'épaisseur de l'intercalaire est de 50  $\mu\text{m}$  et sa hauteur de 4,44 mm. Le pas est fixé à 1,29 mm. Plusieurs données sont nécessaires pour alimenter le modèle, comme par exemple les propriétés physiques du Ni 201. Le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont respectivement égaux à 207 GPa et 0,31 [1]. Certaines propriétés mécaniques sont également nécessaires comme le comportement en plasticité. Pour cela, des essais de traction à température ambiante ont été réalisés sur des éprouvettes avec une section de 10 mm par 0,05 mm et de 30 mm de longueur utile. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0,02 mm/s.

Les résultats pour le Ni 201 sont présentés sur la Figure IV-15 [30].

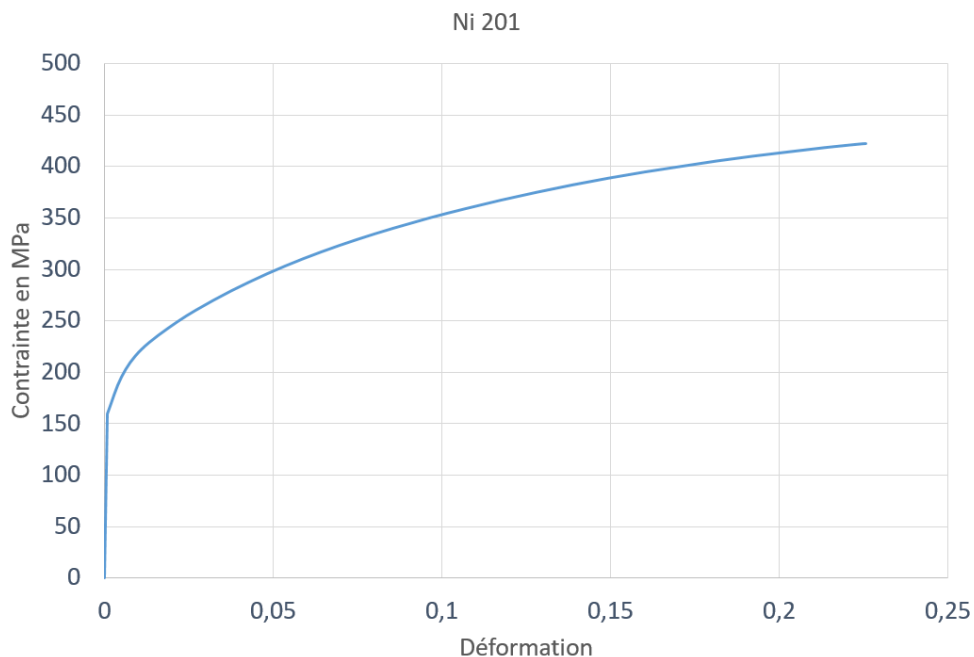


Figure IV-15 : Comportement mécanique en plasticité du Ni 201 [30]

A partir de cette courbe, il est possible d'extrapoler des lois de comportement pour le métal de base écroui afin d'être représentatif des effets de l'emboutissage modélisés par Aurock. Ces courbes fictives pour des taux de déformation de 10 % et 15 % sont données sur la Figure IV-16.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

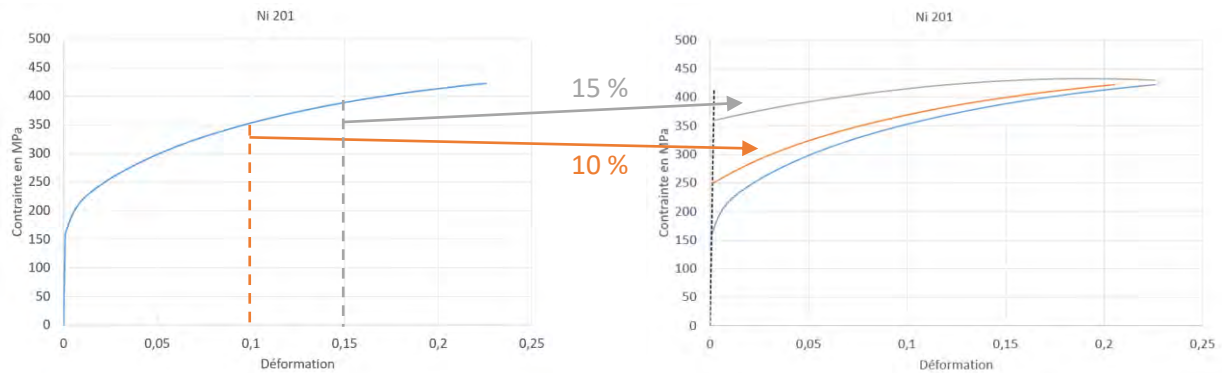


Figure IV-16 : Comportement en plasticité extrapolé pour le métal de base écroui

Avant de s'intéresser au modèle, des essais de compression à température ambiante ont été réalisés sur la référence S4450-43 en Ni 201 décrite précédemment. Le tracé correspondant à la force en fonction du déplacement est donné sur la Figure IV-17. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0,02 mm/s.

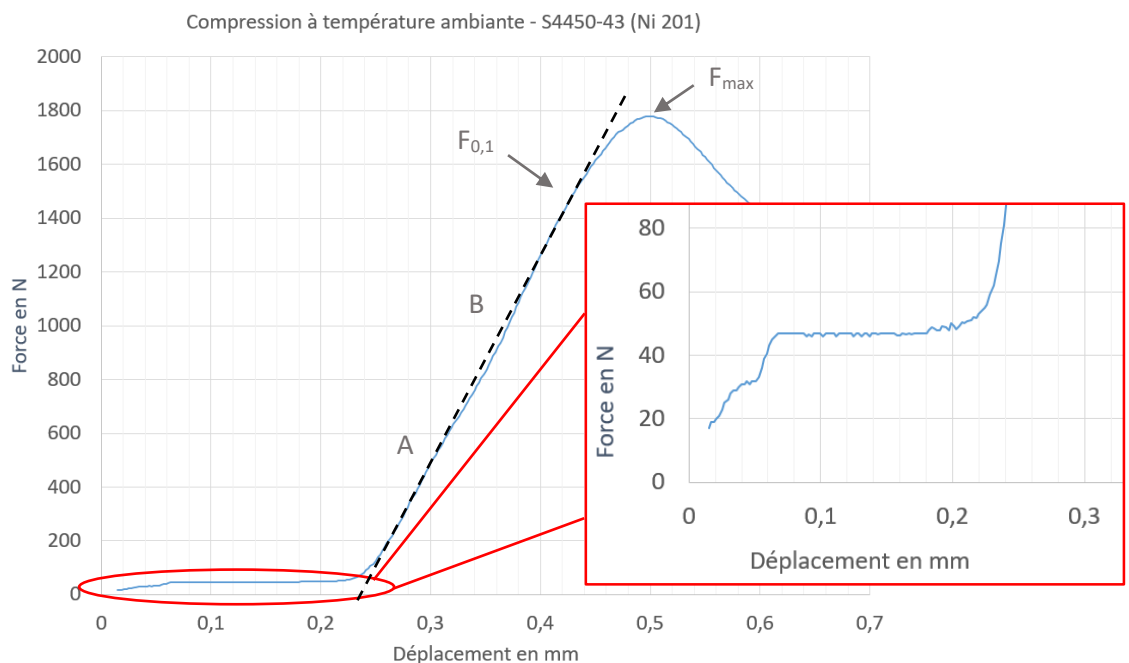


Figure IV-17 : Comportement en compression à température ambiante pour l'intercalaire S4450-43 (Ni 201) et zoom sur le début de l'essai

Un décalage est visible au début de l'essai et la force commence réellement à augmenter pour des déplacements supérieurs à 0,2 mm. Nous supposons que ce comportement est dû à la mise en contact progressive de tous les sommets d'onde qui ne sont pas initialement à la même hauteur. Une fois que l'intercalaire est effectivement redressé, le signal nous donne la réponse de l'ensemble de la structure. La force augmente alors progressivement jusqu'à une force maximale avant de diminuer à nouveau. Les profils de l'intercalaire avant et après compression à température ambiante sont donnés sur la Figure IV-18 et les propriétés mécaniques dans le Tableau IV-15.





Figure IV-18 : Profils de l'intercalaire S4450-43 avant (à gauche) et après un essai de compression à température ambiante (à droite)

Tableau IV-15 : Propriétés mécaniques en compression à température ambiante pour la référence S4450-43 (Ni 201)

Compression à température ambiante	
$F_{0,1}$	1591 N
$F_{max}$	1776 N
Hauteur finale	4,18 mm
Mode d'endommagement	Cisaillement

Cette référence possède un mode d'endommagement spécifique dit en cisaillement car l'intercalaire ne s'écrase pas sur lui-même mais montre une certaine instabilité. La force maximale atteint presque 1800 N et la hauteur passe de 4,44 mm à 4,18 mm, soit un écrasement de 260  $\mu\text{m}$ .

En s'attardant à nouveau sur le début de l'essai, les résultats indiquent qu'il faut appliquer environ 60 N, soit 6 kg, sur un échantillon de 50 mm par 50 mm pour avoir effectivement une réponse de l'intercalaire dans sa globalité. En reportant cette masse à la taille d'un intercalaire sur un échangeur thermique en milieu industriel, il faudrait appliquer une masse d'environ 190 kg pour un intercalaire de 283 mm par 283 mm. Or actuellement, la masse appliquée pendant le cycle de brasage est de 50 kg, ce qui n'est clairement pas suffisant pour avoir effectivement une remise à niveau de tous les sommets de l'onde.

Un modèle elasto-plastique a été développé par Olga Gomonova, maître de conférence à l'Université Aérospatiale de l'état de Sibérie, sur le logiciel SolidWorks. La géométrie a été dessinée par Conception Assistée par Ordinateur (CAO), Figure IV-19. L'intercalaire étudié est la référence S4450-43 en Ni 201, la même que précédemment.

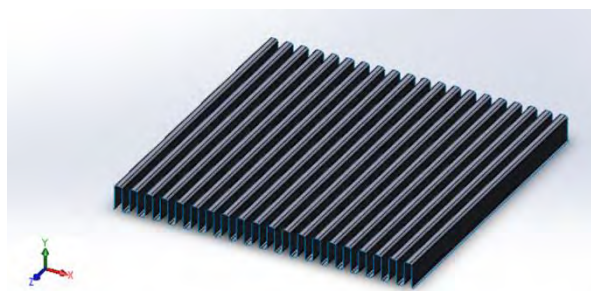


Figure IV-19 : Géométrie de l'intercalaire S4450-43 (Ni 201) obtenue en CAO

Trois types de géométrie sont ensuite définies : Type I, Type II et Type III, Figure IV-20.



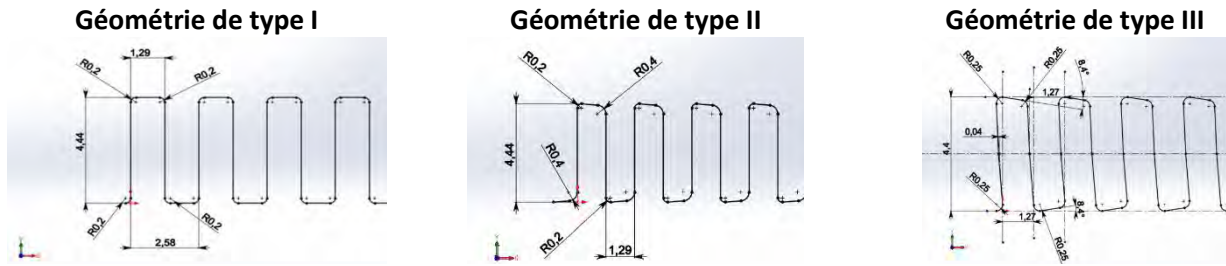


Figure IV-20 : Définition des trois types de géométries

La géométrie de Type I est considérée comme parfaite. Il s'agit d'un profil purement théorique. Les appuis et les jambes de l'intercalaire sont respectivement parfaitement horizontaux et verticales. Ensuite, la géométrie de Type II est modifiée au niveau des appuis de l'intercalaires en faisant varier la valeur de l'angle  $\alpha$ . Enfin, la géométrie de Type III est directement calquée sur la géométrie réelle de la référence S4450-43 en Ni 201. Le modèle 3D ainsi que les conditions aux limites sont données sur la Figure IV-21.

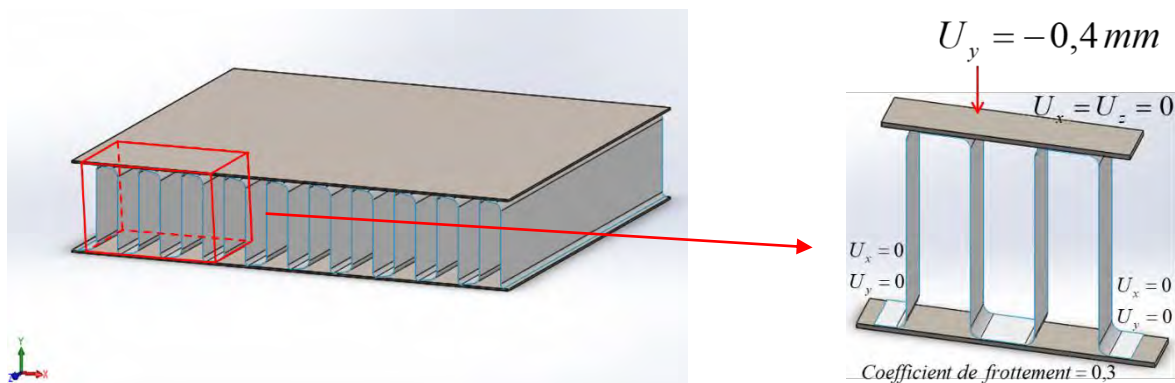


Figure IV-21 : Modèle 3D et définition des conditions aux limites

Les calculs sont effectués sur une partie élémentaire et répétitive de l'intercalaire qui correspond à deux ondes puis les résultats sont ensuite généralisés à l'ensemble de la structure. Le coefficient de frottement entre l'intercalaire et le support est fixé à 0,3 et le déplacement des extrémités de l'intercalaire est bloqué. Pour ce qui concerne les mouvements de la plaque supérieure, ils sont initialement fixés dans les directions  $U_x$  et  $U_z$  et seul un déplacement de - 0,4 mm est imposé dans la direction  $U_y$ . Différents paramètres peuvent ensuite être modifiés pour les calculs : les valeurs d'angle  $\alpha$  comprises entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$ , qui représentent les défauts d'appuis, les zones associées à différents taux d'écrouissage, entre 2 % et 10 %, qui permettent d'être représentatif des effets de la mise en forme par emboutissage et les conditions d'appui des sommets de l'intercalaire, entre 0  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ , qui peuvent être en contact ou non avec les supports en accord avec les tolérances industrielles, Figure IV-22.

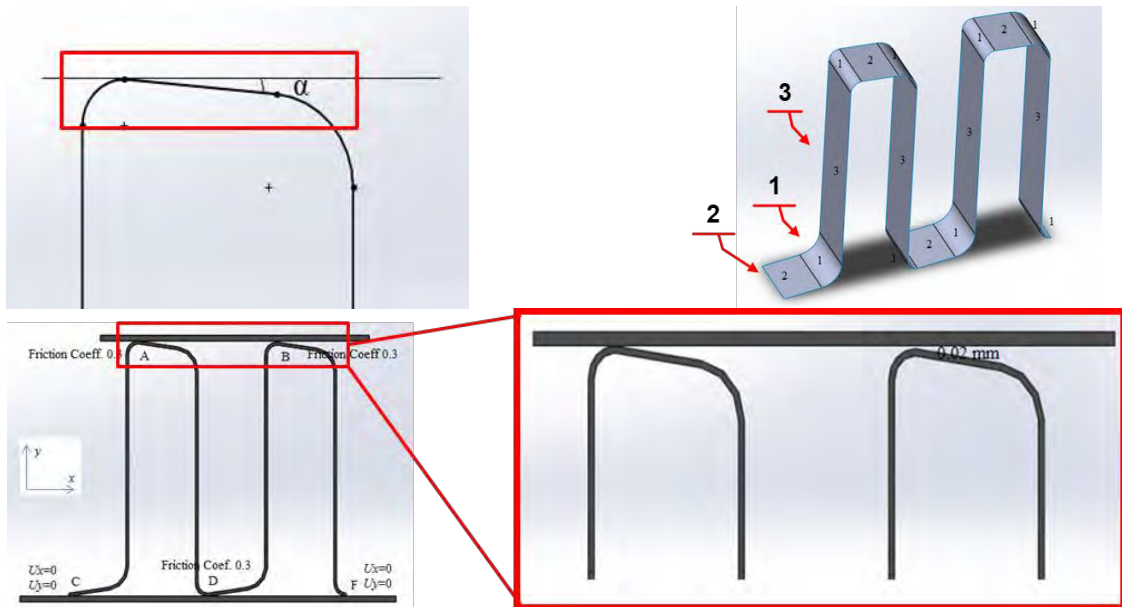


Figure IV-22 : Paramètres modifiables dans le modèle

Les premiers calculs ont été réalisés sur un intercalaire de géométrie de Type II avec deux taux d'écouissage différents : 15 % pour le rayon de courbure et le sommet et 2 % pour les jambes de l'intercalaire, Figure IV-23.

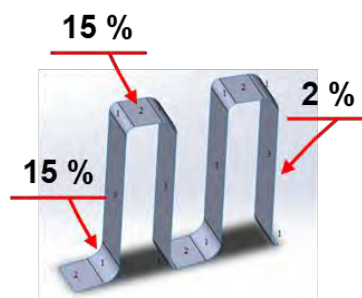


Figure IV-23 : Définition des différents taux d'écouissage

Trois valeurs d'angle  $\alpha$  sont étudiées : 5°, 8° et 10°. Les résultats obtenus avec le modèle sont comparés avec la courbe expérimentale sur la Figure IV-24.

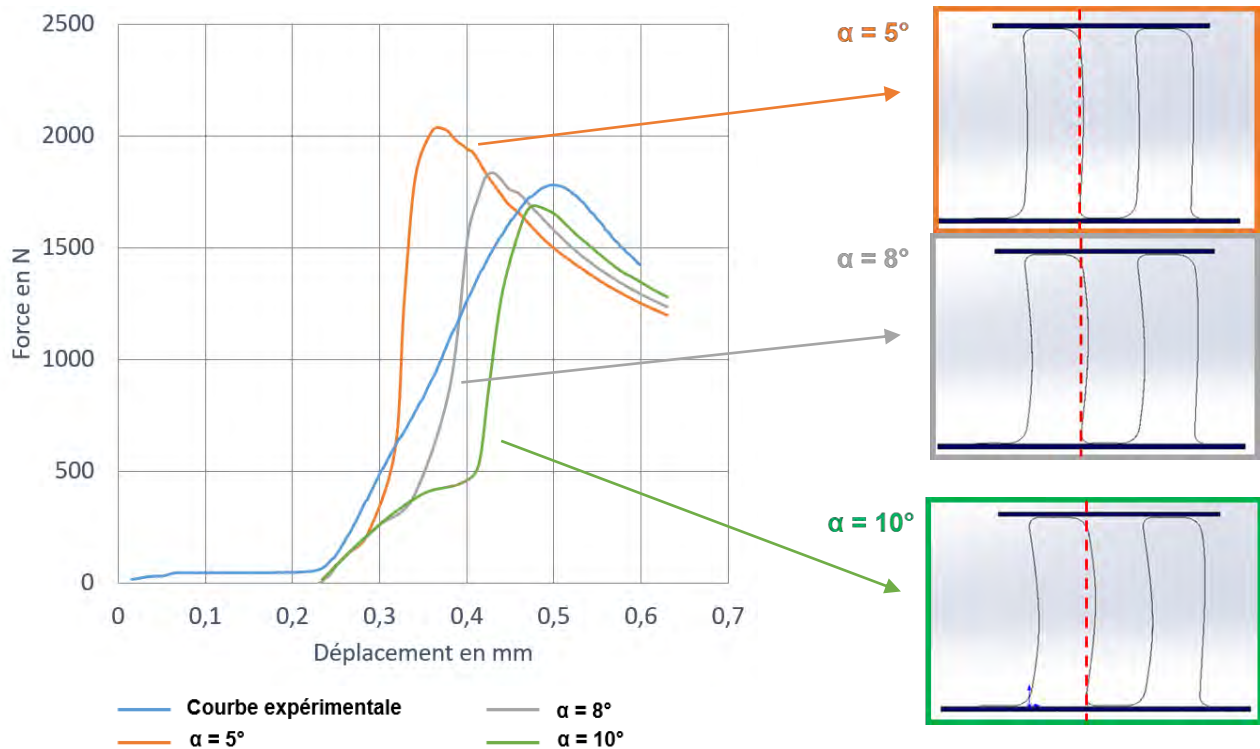


Figure IV-24 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les résultats du modèle (géométrie de type II, différents taux d'écroûissage et valeurs d'angle  $\alpha$ )

Le modèle n'est pas parfaitement représentatif du comportement expérimental. Cependant, il montre que la raideur de l'intercalaire diminue avec des valeurs d'angle  $\alpha$  croissantes. De plus, le rattrapage d'angle et la mise à plat du sommet de l'intercalaire prend plus de temps, ce qui accentue le flambement des jambes.

Afin de s'approcher des résultats expérimentaux, les investigations se sont poursuivies sur un intercalaire avec une géométrie de Type III, représentative de la référence S4450-43. Deux taux d'écroûissage différents sont définis : 15 % pour le rayon de courbure et le sommet et 10 % pour les jambes de l'intercalaire, Figure IV-25.

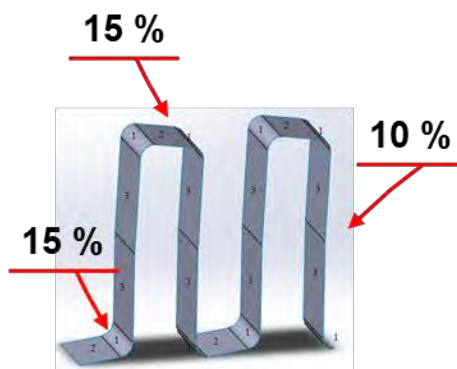


Figure IV-25 : Définition des différents taux d'écroûissage

Les conditions aux limites ont également été modifiées au niveau de la plaque supérieure dont les mouvements selon les directions  $U_x$  et  $U_z$  sont maintenant libres. Le déplacement de - 0,4 mm est toujours appliqué dans la direction  $U_y$ , Figure IV-26.

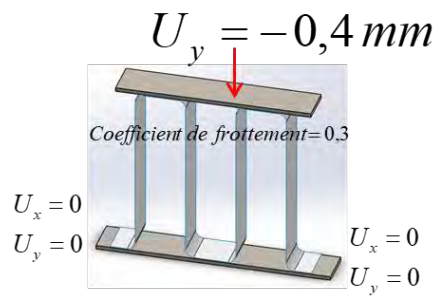


Figure IV-26 : Définitions des nouvelles conditions aux limites

La comparaison entre la courbe expérimentale et le modèle est donnée sur la Figure IV-27.

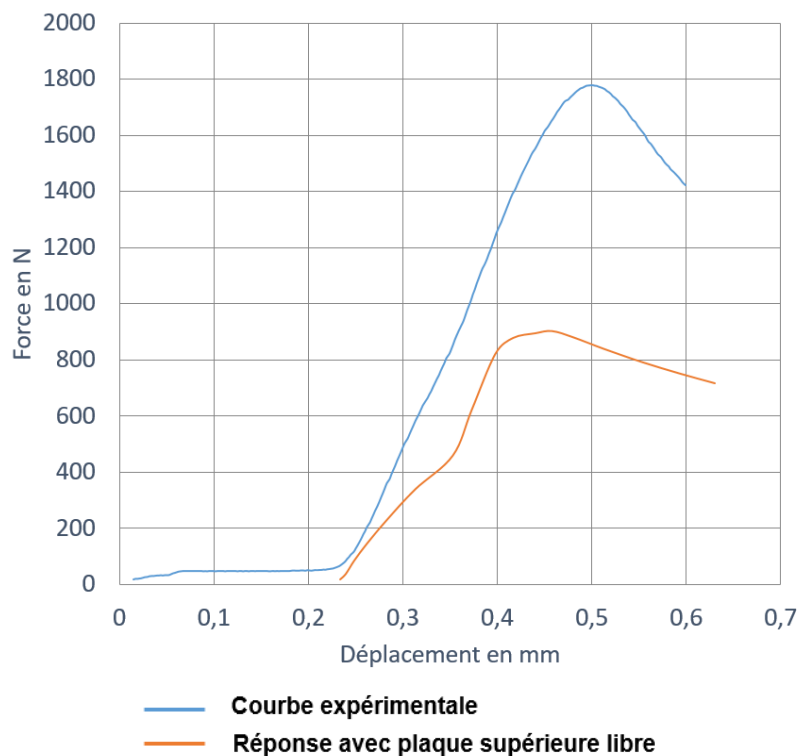


Figure IV-27 : Comparaison entre la courbe expérimentale et le modèle (géométrie de type III, différents taux d'écroutissage et conditions aux limites modifiées)

Le modèle n'est pas encore représentatif de la courbe expérimentale. Cependant, en comparant le profil modélisé et le profil réel, des similitudes sont observables et le mode d'endommagement en cisaillement a pu être reproduit, Figure IV-28. Les profils de gauche et du milieu correspondent aux résultats du modèle avant et après le retour élastique et celui de droite correspond au profil réel.

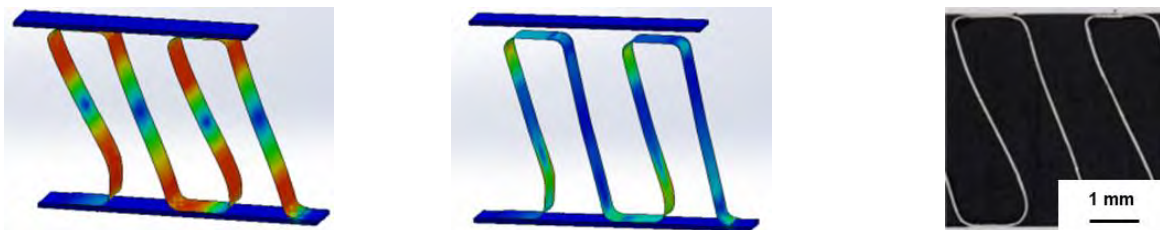


Figure IV-28 : Profils obtenus avec le modèle avant le retour élastique (à gauche), après le retour élastique (au milieu) et profil réel (à droite)

Enfin, les derniers calculs ont été extrapolés à cinq ondes avec une géométrie de type II. Les conditions aux limites sont à nouveau modifiées et la plaque supérieure n'est plus libre dans les directions  $U_x$  et  $U_z$ . L'angle

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

$\alpha$  est fixé à  $5^\circ$  et les conditions de contact varient entre un contact parfait et un écart de  $40\text{ }\mu\text{m}$  au maximum. Différents taux d'érouissage sont définis avec maintenant une segmentation en quatre intervalles. La partie centrale de la jambe n'est pas érouie et correspond au matériau initial, la zone proche du rayon de courbe et le sommet de l'onde ont un taux d'érouissage de 2 % et le rayon de courbure de 10 %. L'ensemble de ces informations est décrit sur la Figure IV-29.

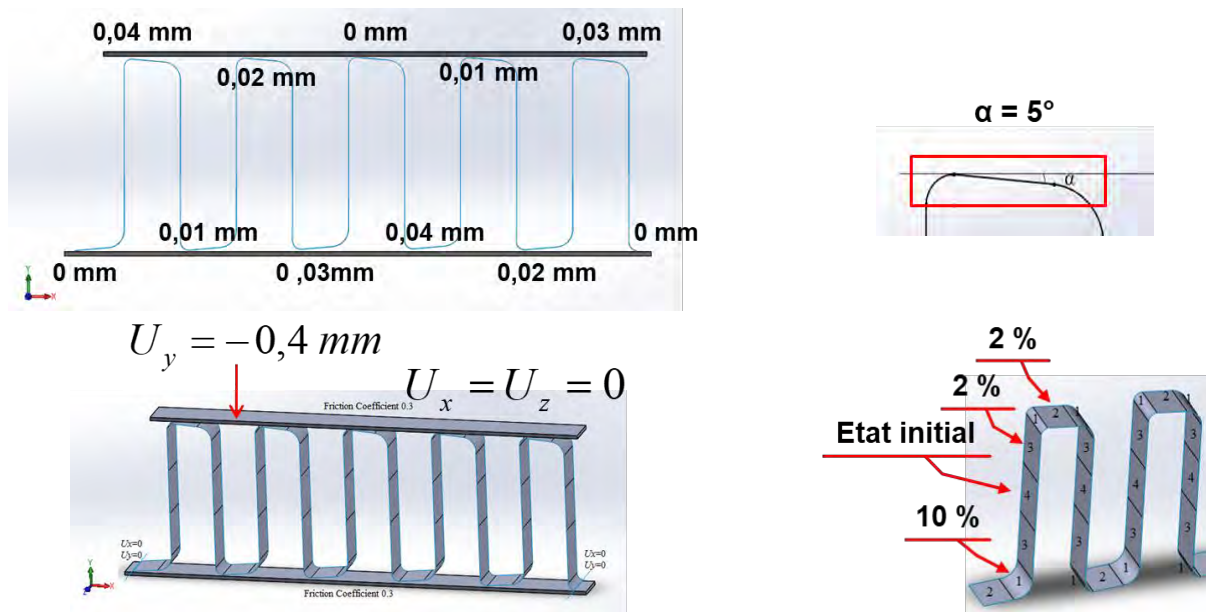


Figure IV-29 : Définition des différents paramètres pour le calcul

Les résultats sont présentés sur la Figure IV-30.

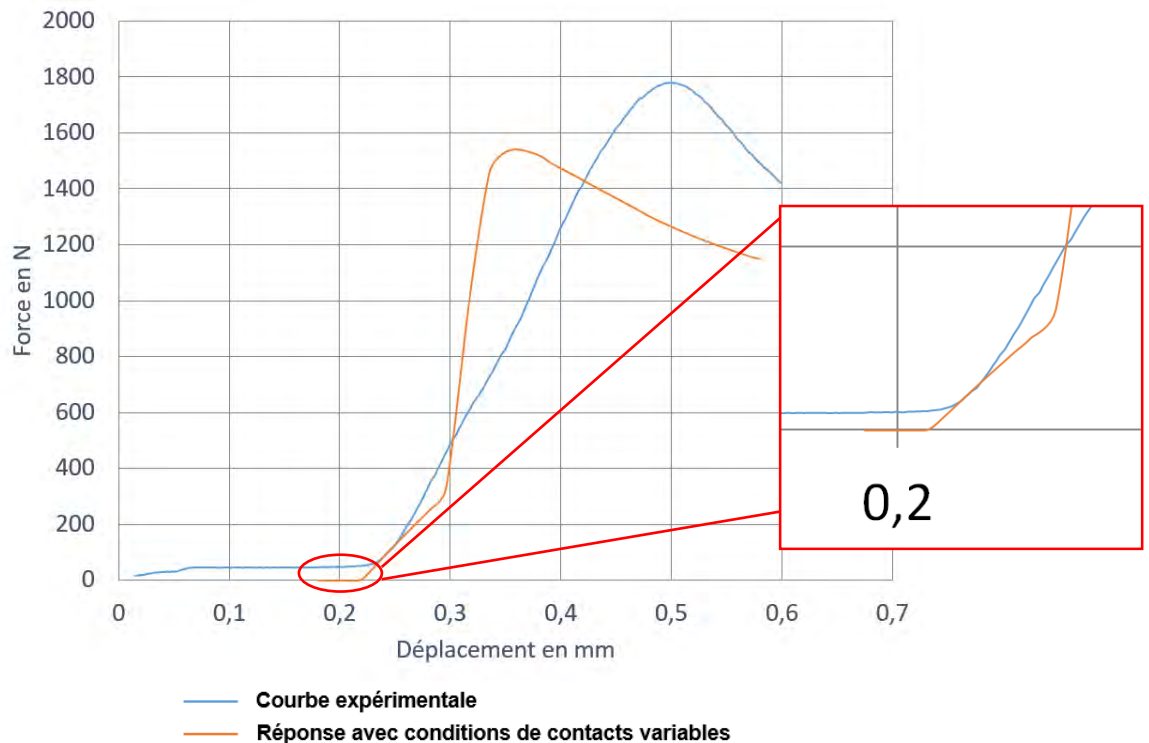


Figure IV-30 : Comparaison entre la courbe expérimentale et le modèle (géométrie de type II, différents taux d'érouissage et conditions de contact différentes) avec un zoom sur le pied de courbe

La réponse du modèle se rapproche de la courbe expérimentale. De plus, le zoom du début de l'essai révèle un pied de courbe, ce qui permet de valider que le contact de tous les sommets de l'onde n'est pas effectif



initialement. La comparaison entre le profil obtenu avec le modèle et des profils réels est donnée sur la Figure IV-31.

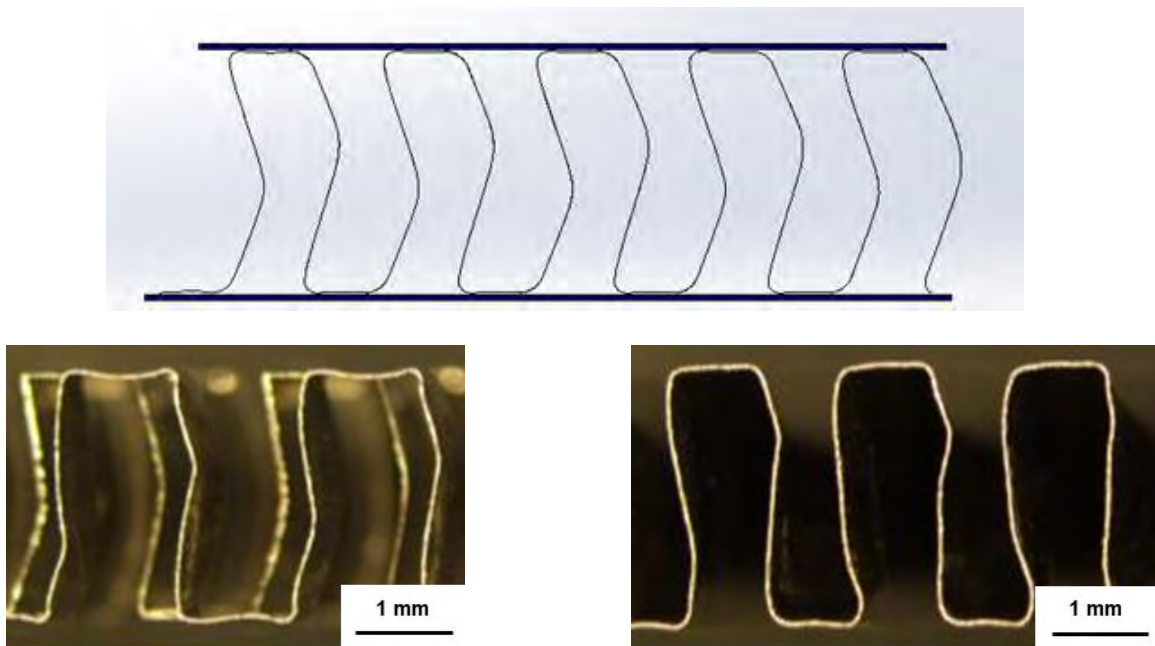


Figure IV-31 : Profils obtenus avec le modèle (en haut) et deux profils réels (en bas)

Le profil obtenu avec le modèle est ressemblant avec les profils réels, notamment au niveau des inflexions des jambes de l'intercalaire. Les résultats obtenus avec le modèle sont très prometteurs et vont être encore améliorés.

Afin de gommer les défauts géométriques, il est donc envisageable d'effectuer un pré-chargement à température ambiante. De plus, les essais de compression à température ambiante ont montré qu'il est possible de charger plus lourdement le faisceau mais en prenant soin de ne pas plastifier les jambes de l'intercalaire. Ceci permet d'avoir une remise à niveau des sommets des intercalaires en amont du cycle de brasage.

Le chargement anisotherme de la structure pendant le cycle de brasage va maintenant être étudié.

Tout d'abord, la littérature indique que l'application d'une charge pendant le cycle de brasage permet d'éjecter hors du joint le liquide enrichi en éléments à bas point de fusion qui sont connus pour former des phases fragiles et donc nocives pour les propriétés mécaniques des liaisons brasées [31] [32] [33]. Rabinkin [31] a montré que, pour un assemblage de plusieurs couches constituées de plaques de séparation et d'intercalaires en AISI 436, la hauteur totale de l'empilement brasé est maintenue constante quelle que soit l'épaisseur initiale des feuillards de brasure (25  $\mu\text{m}$ , 37  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ ) de MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe). En effet, lorsque pendant le brasage, les forces capillaires sont égales aux efforts appliqués, le foisonnement de l'assemblage est stoppé et la brasure liquide n'est plus expulsée du joint. De plus, le feuillard de brasure plus épais contribue à une longueur d'appui plus élevée, une remontée capillaire plus grande et une géométrie de congés de raccordement favorable avec un angle moins acéré, Figure IV-32. Comparativement, la longueur d'appui pour le feuillard de brasure de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est de 0,27 mm contre 0,43 mm pour le feuillard de brasure de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Enfin, la remontée capillaire de la brasure le long des jambes de l'intercalaire est de 0,08 mm pour le feuillard de brasure plus fin contre 0,17 mm pour le feuillard de brasure plus épais.



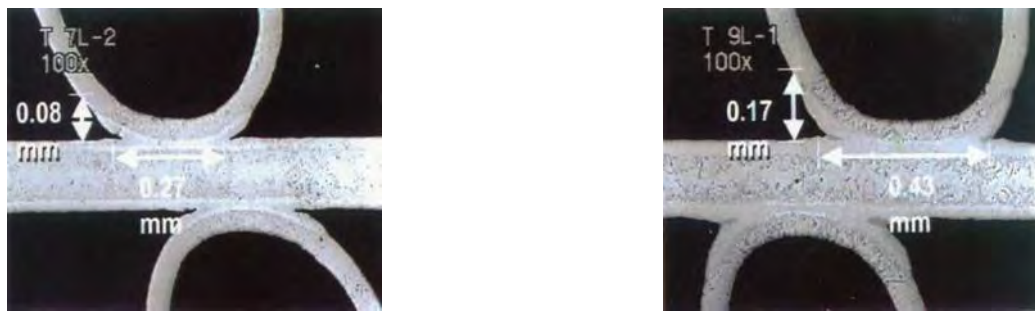


Figure IV-32 : Clichés MEB pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 316 avec un feuillard de brasure de 25 µm d'épaisseur (à gauche) et de 50 µm d'épaisseur (à droite) [31]

En s'intéressant ensuite à la tenue mécanique de ces deux structures après un essai de traction à 650 °C, l'ensemble de ces considérations métallurgiques n'est pas sans conséquences sur la réponse mécanique de l'assemblage. Plus l'épaisseur du feuillard de brasure augmente, plus la résistance mécanique de la structure est importante, Figure IV-15.

Tableau IV-16 : Charge maximale à rupture après un essai de traction à 650 °C pour le système MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe)/AISI 436 avec des épaisseurs de feuillets de brasure variables (25 µm, 37 µm et 50 µm) [31]

Epaisseur des feuillets de brasure (µm)	Charge maximale à rupture (kg)	Mode de rupture
25	342	« Adhésif »
37	429	« Mixte »
50	537	« Cohésif »

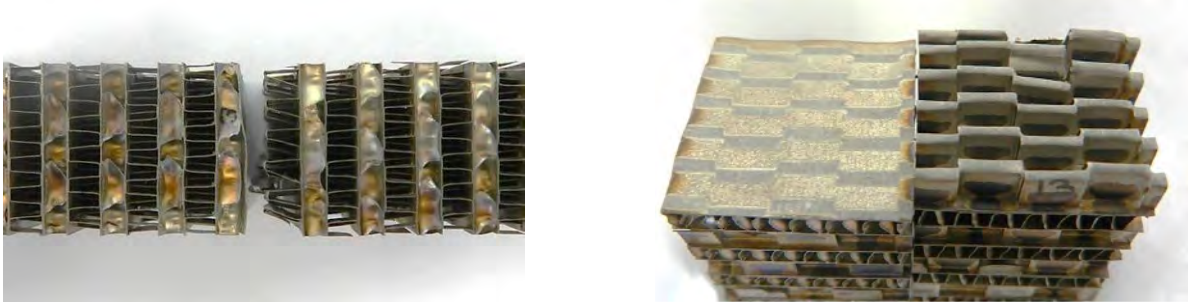
La localisation de la rupture est logiquement différente. Pour le feuillard de brasure de 25 µm d'épaisseur, la rupture se produit au niveau du joint brasé et indique donc que la qualité du brasage est insuffisante. En revanche, pour le feuillard de brasure de 50 µm d'épaisseur, la rupture a lieu au niveau des jambes de l'intercalaire. Dans ce cas-là, le joint brasé possède une meilleure tenue mécanique que le métal de base, prouvant que le brasage est performant et de qualité, Figure IV-33.



Figure IV-33 : Localisation de la rupture après un essai de traction à 650 °C sur des structures brasées composées d'intercalaires et de plaques de séparation en AISI 436 avec des feuillets de brasure de MBF-20 (Ni-7Cr-4,5Si-3,2B-3Fe) de 25 µm d'épaisseur (à gauche) et 50 µm d'épaisseur (à droite) [31]

L'observation des faciès de rupture révèle, dans le cas des feuillets de brasure de 25 µm d'épaisseur, de larges zones non brasées qui sont révélatrices d'une quantité de brasure clairement insuffisante. Cette rupture dite adhésive est illustrée sur la Figure IV-34 (A). Pour les feuillets de brasure de 50 µm d'épaisseur, la rupture est dite cohésive car elle se produit dans les jambes d'intercalaires. Ce mode de rupture est également représenté sur la Figure IV-34 (C). Enfin, par hypothèse, il est supposé que le faciès de rupture pour les feuillets de brasure de 37 µm d'épaisseur correspond à une rupture mixte adhésive/cohésive, aussi illustrée sur la Figure IV-34 (B).

A) Rupture adhésive



B) Rupture mixte adhésive/cohésive



C) Rupture cohésive

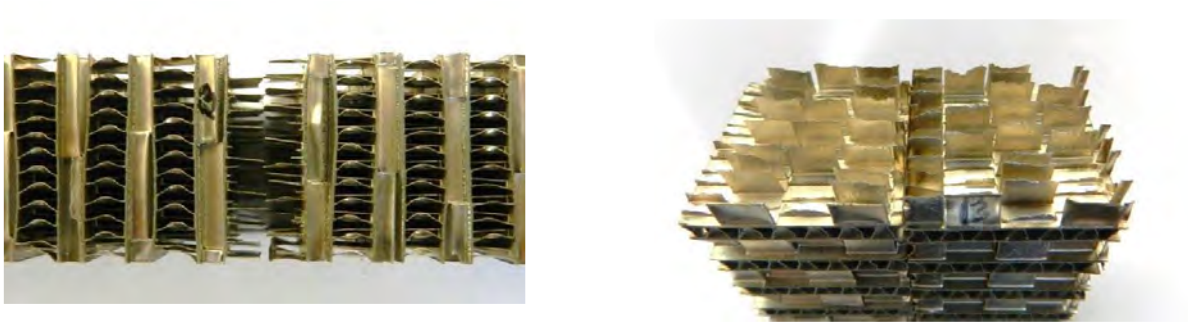
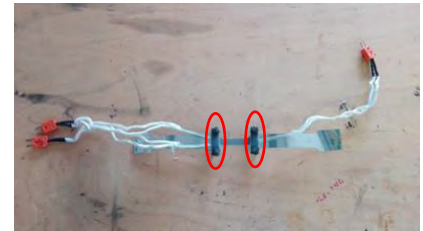
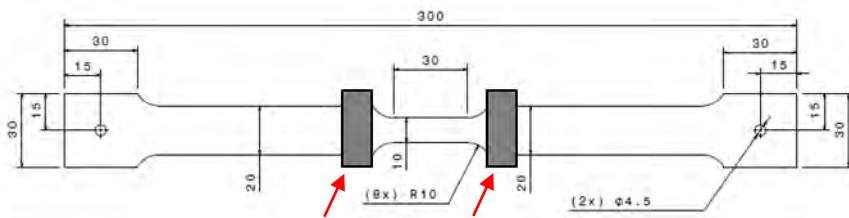


Figure IV-34 : Illustrations des différents modes de rupture observés après traction à température ambiante sur des éprouvettes prélevées sur des échangeurs de chaleur (échelle : éprouvettes de 25 mm x 25 mm)

Une épaisseur de brasure optimale et contrôlée conditionne donc la qualité du brasage final. Ce phénomène est scientifiquement intéressant mais pas applicable dans notre cas. En effet, pour l'application industrielle, l'espacement entre les passes est limité à cause de la présence des barres de fermeture. De ce fait, l'épaisseur de brasure n'est pas contrôlée en permanence par l'application de la charge. Cette situation est plus facilement applicable au cœur du faisceau, là où le soutien des barres ne peut plus être considéré.

Avant de s'intéresser au comportement en fluage anisotherme de la structure, il est nécessaire de caractériser le comportement en fluage anisotherme d'éprouvette de traction car il est supposé que le comportement de l'assemblage est dicté par celui du métal de base qui le constitue. Le fluage anisotherme est étudié car il correspond aux sollicitations vues pendant le cycle de brasage. Pour ces essais, la contrainte appliquée est fixée à 50 MPa, valeur minimale accessible avec l'équipement utilisé. Cependant, cette valeur est largement supérieure à celle utilisée en industrie. En effet, la charge appliquée est de 50 kg sur un faisceau de 283 mm par 283 mm, soit 0,0062 MPa. La température maximale est fixée à 1060 °C et la vitesse de montée en température de 10 K/min. Pour la réalisation de ces essais, des difficultés liées à la géométrie des éprouvettes ont dû être surmontées. En effet, pour s'affranchir de l'effet « papier » en traction sur un produit mince, des renforts en HS25 ont été fixés de part et d'autre de la zone utile de l'éprouvette pour la renforcer, Figure IV-35.

## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage



**Figure IV-35 : Eprouvette de traction pour les essais de fluage anisotherme avec les renforts en HS25**

Ensuite, des complications liées aux paramètres des essais ont dû être appréhendées, comme la traversée du trou de ductilité du nickel et de ses alliages et l'évolution métallurgique du métal de base induit par la température et les phénomènes d'oxydation liés à l'environnement.

Pour ce qui concerne le trou de ductilité, le nickel et ses alliages sont tous concernés sur une plage de température allant de 500 °C à 800 °C environ [34].

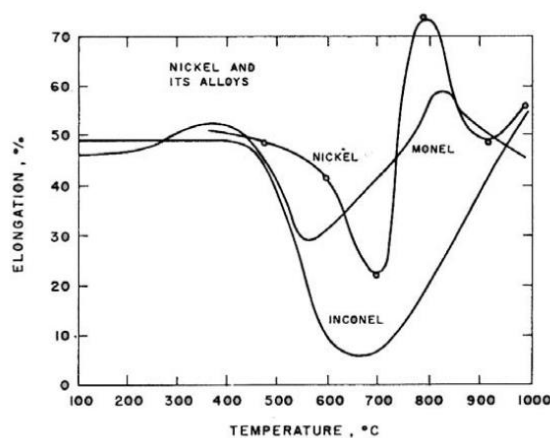


Figure IV-36 : Illustration du trou de ductilité du nickel et de ses alliages [35]

Ce phénomène est dû aux incompatibilités de déformation entre les grains conduisant à une rupture intergranulaire fragile. Les avis divergent dans la littérature et plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer les origines de ce phénomène, notamment le rôle de la mécanique [35], de l'environnement [36] mais aussi de la composition chimique [37] [38]. Lors des essais de fluage anisotherme, il y a donc un risque maximal de rupture intergranulaire fragile pour des températures autour de 650 °C.

Pour ce qui concerne les évolutions métallurgiques, les analyses précédentes ont montré qu'un traitement thermique conforme au cycle de brasage provoque une croissance de la taille moyenne des grains pour tous les métaux de base excepté pour l'Alliage 625 qui semble stabilisé. Ceci n'est pas sans conséquences sur la réponse mécanique.

Le comportement en fluage anisotherme d'éprouvettes en Ni 201 et en Alliage 625 a été exploré, Figure IV-37.

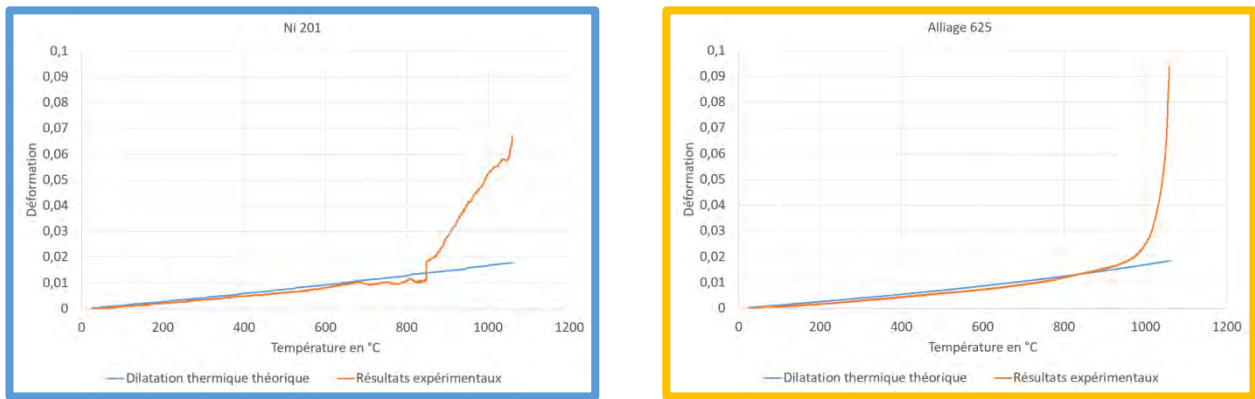


Figure IV-37 : Comparaison entre la dilatation thermique théorique [1] [4] et le comportement en fluage anisotherme pour le Ni 201 (à gauche) et l'Alliage 625 (à droite), vitesse de montée en température de 10 K/min et contrainte appliquée  $\sigma_{app}$  de 50 MPa

Au début de l'essai, dans les deux cas, la réponse suit la courbe de dilatation thermique théorique jusqu'à une certaine température critique où le fluage prend le pas sur la dilatation jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Trois applications directes peuvent être tirées de ces essais de fluage anisotherme. Premièrement, ils permettent de définir une température critique au-delà de laquelle le fluage est prédominant comparativement à la dilatation. Ensuite, ces résultats peuvent être utilisés pour apporter des éléments de réponse pour le comportement en fluage anisotherme de la structure. Enfin, il est possible de modéliser les lois de fluage de ces matériaux.

Malgré l'oxydation inévitable pendant les essais de fluage anisotherme à cause de l'environnement et de la température des essais, Figure IV-38, il a été possible de traverser le trou de ductilité sans observer de rupture intergranulaire fragile.



Figure IV-38 : Epreuves de fluage oxydées à la suite des essais de fluage anisotherme, Ni 201 (à gauche) et AISI 444 (à droite)

Les faciès de rupture sont présentés sur la Figure IV-39.

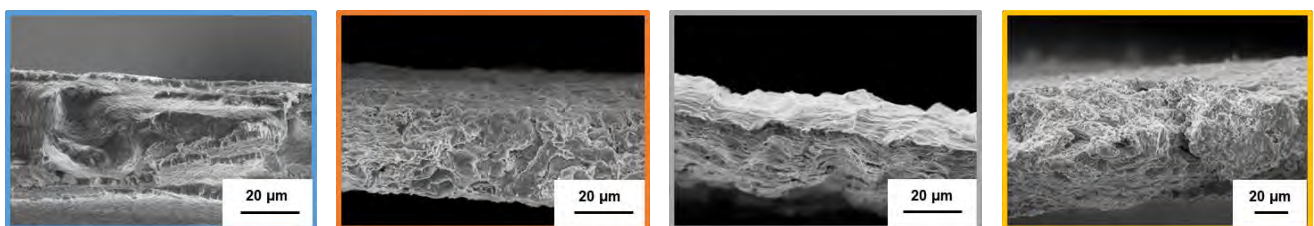


Figure IV-39 : Faciès de rupture des éprouvettes à la suite des essais de fluage anisotherme : Ni 201, Alliage 600, AISI 444 et Alliage 625 (de gauche à droite)

Un modèle a alors été construit à partir des cartes d'Ashby dans le but de modéliser les lois de fluage de ces matériaux. Ces cartes nous renseignent sur les mécanismes de déformation en fonction de la température et de la contrainte de cisaillement normalisée définie selon l'Équation IV-2.



## Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Équation IV-2 : Expression de la contrainte de cisaillement normalisée

$$\frac{\sigma_S}{\mu}$$

$$\text{avec } \sigma_S = \frac{\sigma_{app}}{\sqrt{3}} \text{ et } \mu = \frac{E(T)}{2 \times (1+\nu)}$$

A partir de la contrainte appliquée  $\sigma_{app}$  de 50 MPa, de l'évolution du module d'Young  $E$  en fonction de la température [1] et du coefficient de Poisson  $\nu$  égal à 0,3, il est possible de connaître l'évolution de la contrainte de cisaillement normalisée en fonction de la température pour le nickel pur avec une taille moyenne des grains de 100  $\mu\text{m}$ , Figure IV-40. Le résultat est tracé en pointillés rouge.

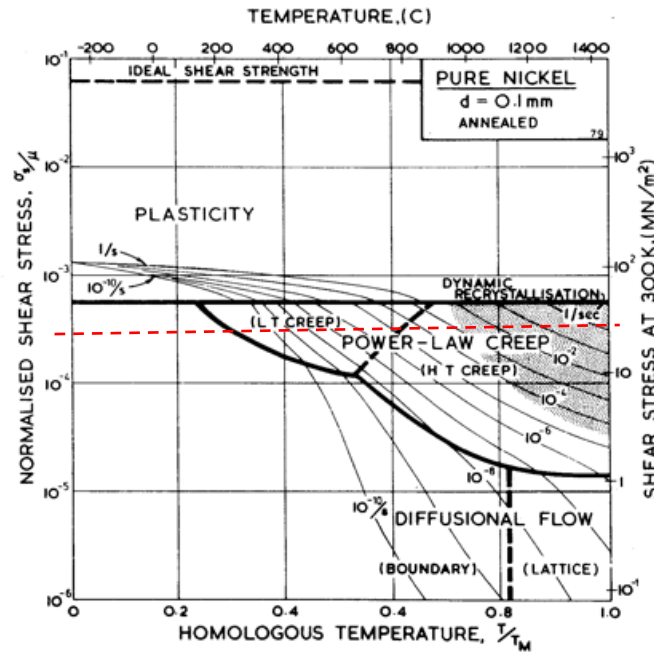


Figure IV-40 : Carte d'Ashby pour le nickel pur avec une taille moyenne des grains de 100  $\mu\text{m}$  [39]

A partir de ces données, il est possible de définir un coefficient de Norton correspondant au domaine de fluage dislocation.

La déformation totale s'exprime alors en fonction de la composante thermique, de la composante élastique et de la composante de fluage, Équation IV-3.

Équation IV-3 : Expression de la déformation totale

$$\varepsilon_{tot}(T) = \varepsilon_{therm}(T) + \varepsilon_{el}(T) + \varepsilon_{vp}(T)$$

$$\varepsilon_{tot}(T) = \alpha(T) \times T + \frac{\sigma}{E(T)} + \int_0^t \dot{\varepsilon}_{vp}(T) dt$$

$$\text{avec } \dot{\varepsilon}_{vp}(T) = K \sigma^n e^{\left(-\frac{Q}{RT(T)}\right)}$$

Les valeurs de  $R$ , de  $Q_{Ni}$  et de  $n$  sont des paramètres issus de la littérature et valent respectivement 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, 278 KJ.mol<sup>-1</sup> [40] et 4,5. En revanche,  $K_{Ni\ 201}$  et  $K_{Alliage\ 625}$  sont des paramètres ajustés à partir du modèle et sont respectivement égaux à 0,232 MPa<sup>n</sup>.s<sup>-1</sup> [41] et 0,25 MPa<sup>n</sup>.s<sup>-1</sup>.

Les résultats du modèle sont présentés sur la Figure IV-41 pour le Ni 201 et l'Alliage 625.

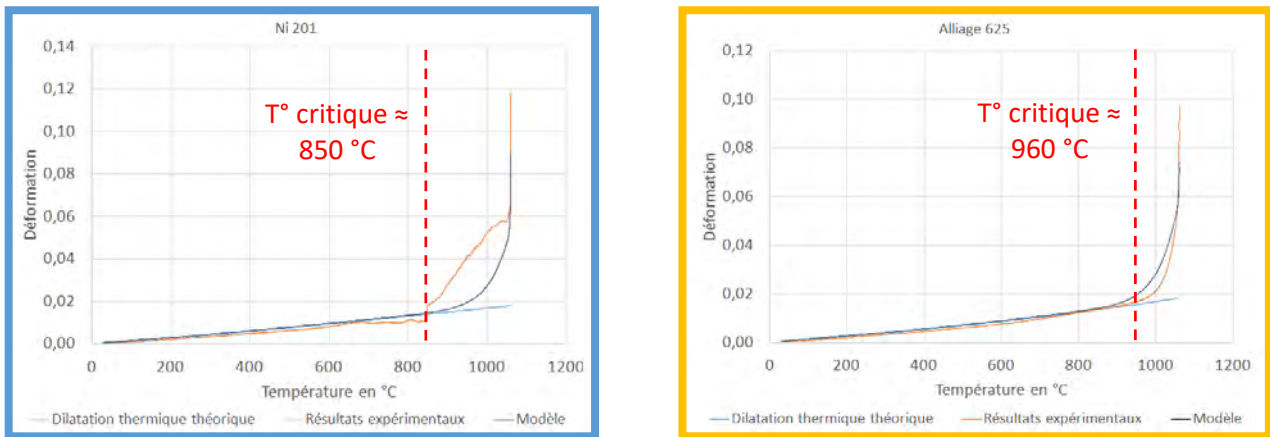


Figure IV-41 : Comparaison entre la dilatation thermique théorique [10] [13], le comportement en fluage anisotherme et le modèle pour le Ni 201 (à gauche) et l'Alliage 625 (à droite), vitesse de montée en température de 10 K/min et contrainte appliquée  $\sigma_{app}$  de 50 MPa

La superposition des résultats expérimentaux et du modèle montre un bon accord entre expérience et simulation. La température critique, c'est-à-dire le moment où le fluage prend le pas sur la dilatation, est plus faible pour le Ni 201 comparativement à l'Alliage 625 : 850 °C contre 960 °C.

Il est alors intéressant de se demander si les vitesses de montée en température peuvent avoir un effet sur la température critique. En effet, pendant le cycle de brasage, à cause du mode de chauffage et de la taille des échangeurs thermiques, il existe de forts gradients de température, de plusieurs dizaines de degrés, entre la peau et le cœur mais aussi entre les angles et les faces du faisceau. Pour accentuer les résultats, la contrainte appliquée  $\sigma_{app}$  est fixée à 70 MPa. La vitesse de montée en température en périphérie est de l'ordre de 5 K/min contre moins de 1 K/min au cœur de l'échangeur. L'exemple pour le Ni 201 est donné sur la Figure IV-42.

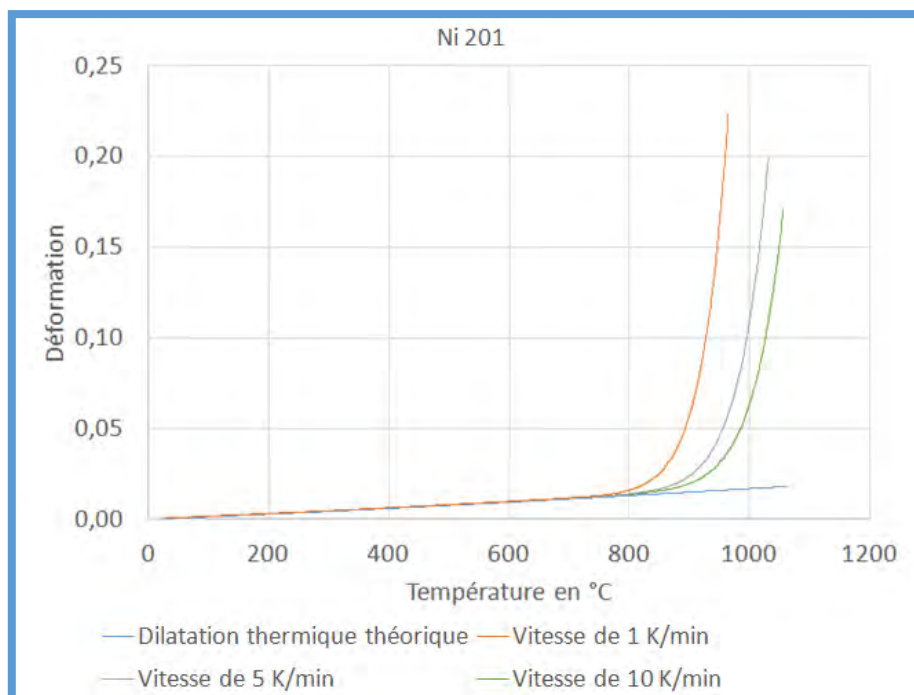


Figure IV-42 : Effet des vitesses de montée en température sur la température critique

Les résultats montrent logiquement que plus la vitesse de montée en température est faible, plus la température critique est décalée vers les basses températures.



#### Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

Après avoir vu le comportement en fluage anisotherme d'une éprouvette de traction, il est intéressant de se demander comment se comporte un intercalaire soumis au même type de sollicitation. Dans ce dernier cas, l'objectif est donc d'améliorer le chargement anisotherme afin de gommer les défauts géométriques.

Un dispositif, pour réaliser des essais de fluage anisotherme sur intercalaire, a été développé au laboratoire CIRIMAT. Un schéma est présenté sur la Figure IV-43.

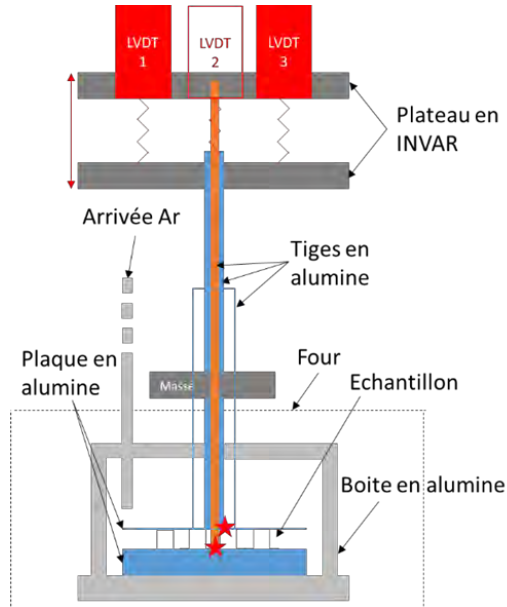


Figure IV-43 : Schéma du dispositif pour les essais de fluage anisotherme sur intercalaire

L'intercalaire est pris en sandwich entre deux supports en alumine. La géométrie est intrinsèque à chaque intercalaire mais généralement une vingtaine d'ondulations est testée. Le système est contenu dans une enceinte en alumine, elle-même positionnée à l'intérieur d'un four dans laquelle un flux d'argon est injecté afin de limiter l'oxydation de l'intercalaire. L'intercalaire et la plaque supérieure en alumine sont percés afin de laisser passer une fine tige en alumine, de 3 mm de diamètre, qui est en contact avec le support inférieur en alumine et qui sert donc de référence. Une seconde tige en alumine, de 4 mm de diamètre intérieur et de 7 mm de diamètre extérieur, vient ensuite se positionner autour de la première et repose sur la fine plaque en alumine de 5 mm d'épaisseur au-dessus de l'échantillon. Cette tige permet de suivre les déplacements de l'échantillon. Une troisième et dernière tige, de 10 mm de diamètre intérieur et de 15 mm de diamètre extérieur, est ajoutée autour des deux premières. Elle est en appui sur la plaque en alumine se trouvant au-dessus de l'échantillon et permet d'appliquer la charge. Le système de mesure se trouve à l'extérieur du four. Celui-ci se compose de deux plateaux de mesure en INVAR. Cet alliage Fe-36Ni a la particularité de présenter un faible coefficient de dilatation sur un large intervalle de température, environ  $1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  de 20 °C à 100 °C [42]. Comparativement, la dilatation du nickel à 20 °C est dix fois plus importante. Le plateau de mesure inférieur est fixé à la tige de mesure et le plateau de mesure supérieur est fixé à la tige servant de référence. Trois capteurs de déplacement (LVDT = Linear Variable Differential Transformer) sont vissés sur ce dernier plateau de mesure. Les déplacements du plateau de mesure inférieur par rapport au plateau de mesure supérieur sont alors mesurés et il est possible d'en déduire le comportement de l'intercalaire : dilatation, fluage et écrasement. La Figure IV-42 montre des photographies du dispositif développé au CIRIMAT pour les essais de fluage anisotherme sur intercalaire.

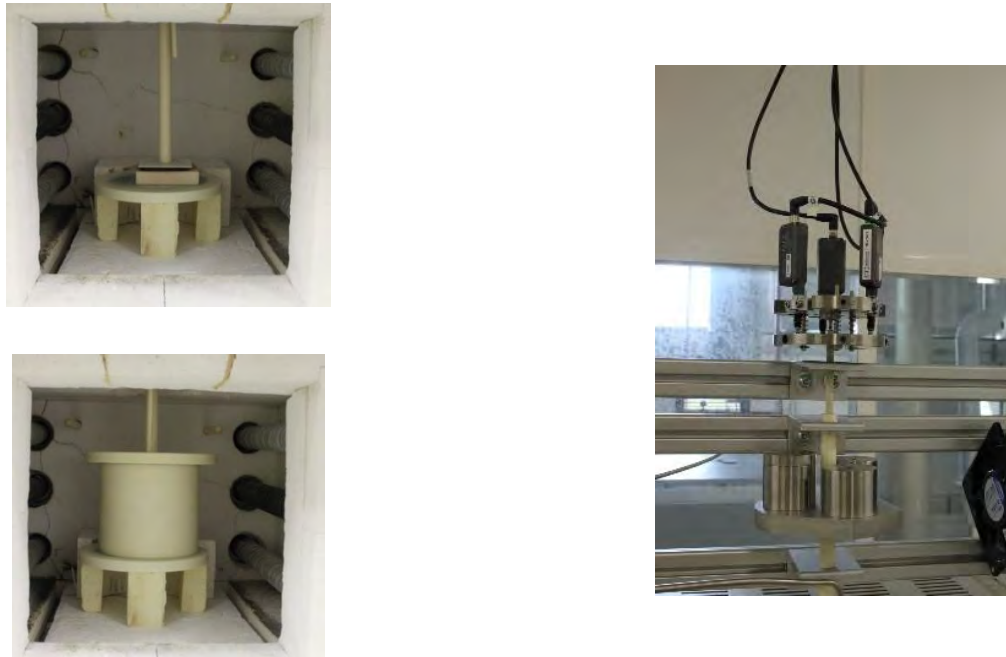


Figure IV-44 : Dispositif développé au laboratoire CIRIMAT pour les essais de fluage anisotherme sur intercalaire

Pendant les essais, la charge appliquée est de 1,6 kg ou de 3,6 kg sur un intercalaire de 50 mm par 50 mm, ce qui correspond respectivement à la charge vue par les intercalaires positionnés en haut et en bas du faisceau pour une charge appliquée de 50 kg sur un intercalaire de 283 mm par 283 mm. La température maximale de 1060 °C correspond à celle du cycle de brasage industriel et la vitesse de montée en température est fixée à 5 K/min.

Les résultats pour la référence S4450-43 (Ni 201) sont donnés sur la Figure IV-45. La charge appliquée est de 3,6 kg.

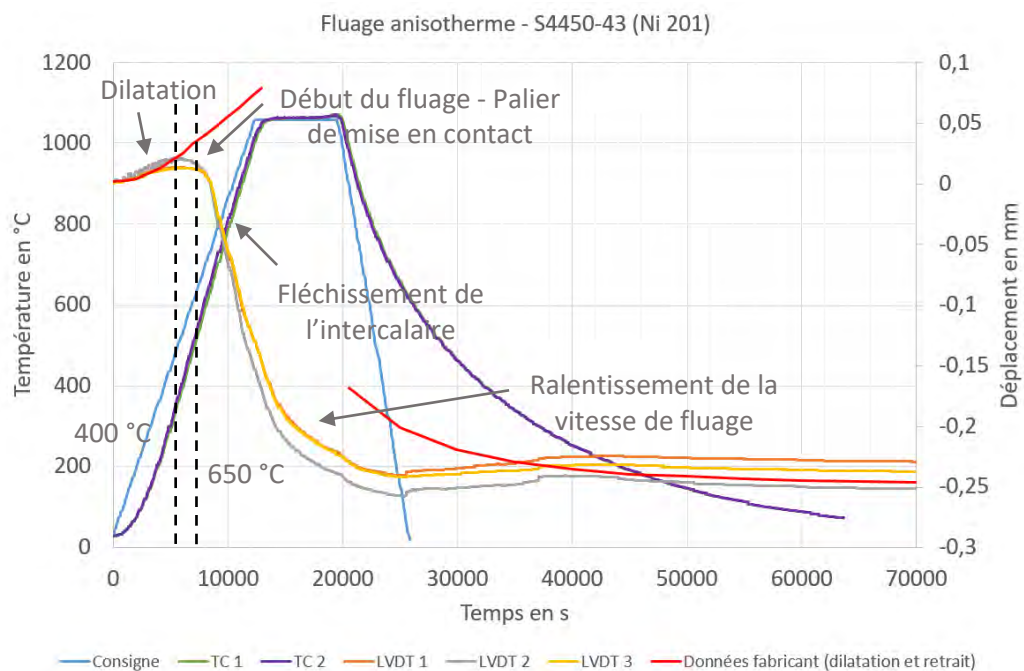


Figure IV-45 : Comportement en fluage anisotherme d'un intercalaire S4450-43 (Ni 201), données fabricant pour la dilatation et le retrait [1]

La consigne appliquée à l'enceinte thermique est en bleu, la réponse des thermocouples en vert et en violet et celle des LVDT en orange, en gris et en jaune. Au début de l'essai, la réponse des LVDT suit les données de

#### Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

dilatation données par le fabricant. Puis entre 400 °C et 650 °C, il y a un changement de régime et la courbe expérimentale quitte la courbe de dilatation. Le fluage prend alors le pas sur la dilatation et un palier de mise en contact des sommets de l'onde est observé. A partir de 650 °C, le fléchissement de l'intercalaire devient important jusqu'à atteindre la température maximale de 1060 °C où un ralentissement de la vitesse de fluage est étonnamment observé au vu de la température. Un récapitulatif des résultats est présenté dans le Tableau IV-17.

Tableau IV-17 : Récapitulatif des résultats de fluage anisotherme pour la référence S4450-43 (Ni 201)

Fluage anisotherme Charge de 3,6 kg	
Palier de mise en contact	Entre 400 °C et 650 °C
Fléchissement	A partir de 650 °C
Ecrasement LVDT	- 240 µm
Ecrasement résiduel	De - 370 µm à - 120 µm (4,105 mm à 4,355 mm)
Mode d'endommagement	Début de fléchissement des intercalaires

Pour ces essais, la température critique est inférieure à celle obtenue pour les essais de fluage anisotherme sur éprouvette de traction, 650 °C contre 850 °C précédemment pour le Ni 201. Une des raisons pour expliquer cet écart est la vitesse de montée en température, 10 K/min pour les éprouvettes de traction et 5 K/min pour les intercalaires pour les essais de fluage anisotherme. Or, une vitesse de montée en température plus faible provoque une diminution de la température critique. Les mesures d'écrasement donnent un fléchissement d'environ 250 µm, ce qui est finalement assez faible pour ce métal de base sollicité à cette température.

La question du rôle de l'environnement sur la tenue mécanique de l'intercalaire peut alors se poser. Pour tenter d'y répondre, un essai sous vide a été réalisé à l'ONERA sur la même référence que précédemment, la S4450-43 en Ni 201. La charge appliquée est de 2,1 kg. La vitesse de montée en température est fixée à 5 K/min de la température ambiante à 600 °C puis à 1 K/min de 600 °C à 1080 °C. La hauteur de l'intercalaire est de 4,44 mm. Des photographies successives du dispositif en fonction de la température sont présentées sur la Figure IV-46.

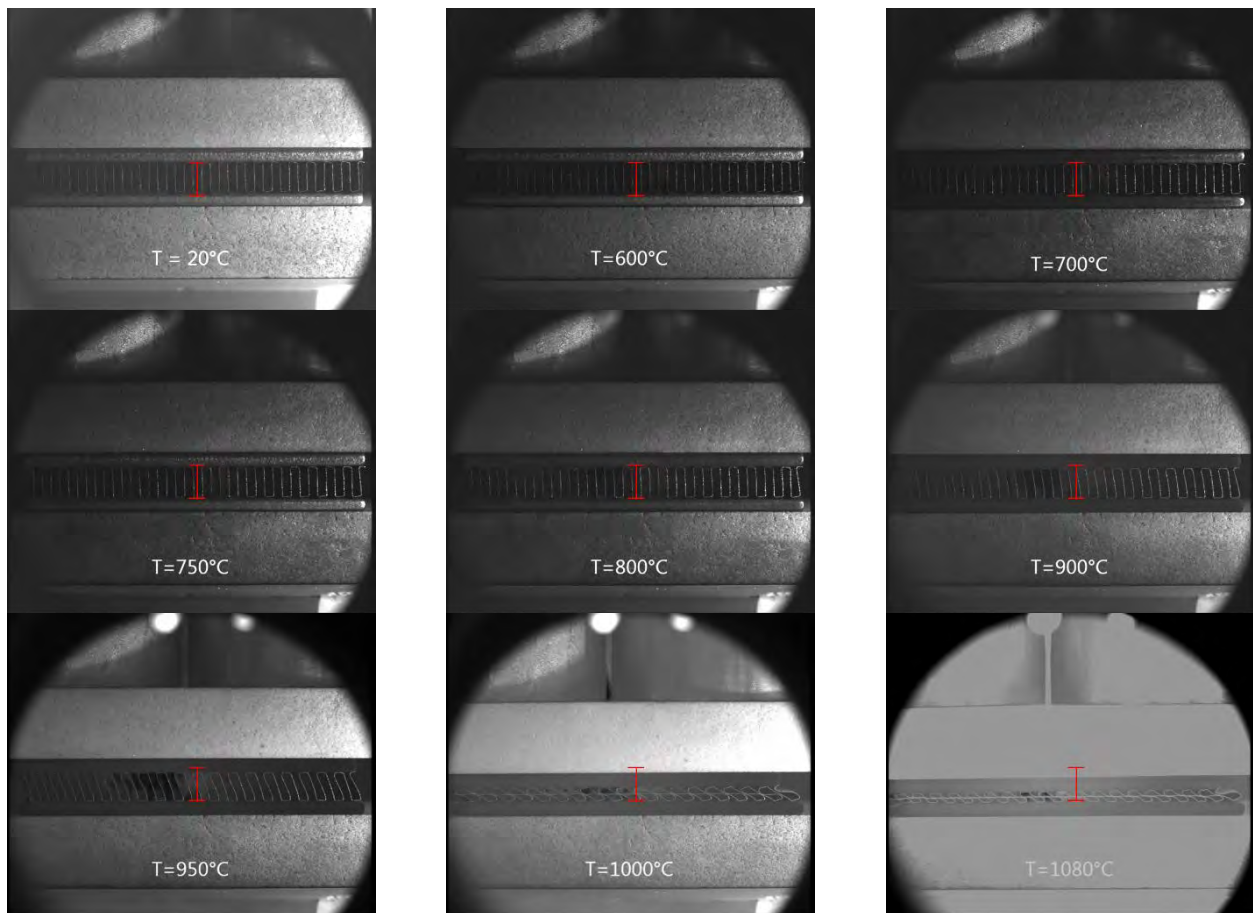


Figure IV-46 : Essai de fluage anisotherme sous vide d'un intercalaire S4450-43 (Ni 201) réalisé à l'ONERA

Un zoom, pour les températures de 700 °C et 750 °C, est présenté sur la Figure IV-47.



Figure IV-47 : Zoom sur l'intercalaire pour les températures de 700 °C et 750 °C

La température critique se situe au niveau de cet intervalle de température. L'amélioration des appuis de l'intercalaire se fait au fur et à mesure mais au détriment de la verticalité des jambes jusqu'à avoir un effondrement complet de l'intercalaire. Cet essai permet de valider le double effet bénéfique de l'environnement. En effet, l'oxydation au niveau des appuis provoque un frottement qui limite l'effondrement par cisaillement et renforce les jambes de l'onde par effet composite.

#### Synthèse intermédiaire :

*Les essais de compression à température ambiante ont montré qu'il est possible de charger plus lourdement la structure mais tout en prenant soin de ne pas plastifier les jambes de l'intercalaire. Il est donc possible de définir un nouveau cycle de pré-chargement à température ambiante afin d'avoir une remise à niveau de tous les sommets des intercalaires en amont du cycle de brasage.*

*De plus, les essais de fluage anisotherme ont montré qu'un contrôle de la charge appliquée pendant le cycle de brasage permettrait d'optimiser les conditions de contact et donc de gommer les défauts géométriques.*

### Synthèse du chapitre

Une des spécificités des matériaux utilisés réside dans le fait qu'il s'agit de produits minces. Leurs propriétés mécaniques sont donc initialement différentes de celles des produits massifs. De plus, les traitements à haute température, tel que le procédé de brasage, induisent des modifications importantes de la microstructure avec notamment un accroissement important de la taille moyenne des grains et donc une diminution du nombre de grains dans l'épaisseur et une réduction des propriétés mécaniques résultantes. L'atmosphère de brasage industrielle ne semble pas être dans ce cas-là un paramètre du premier ordre.

Pour ce qui concerne l'approche mécanique, il est clair que le procédé d'emboutissage doit être amélioré car il est à l'origine de nombreux problèmes. Ensuite, il a été montré qu'il était possible d'effectuer un pré-chargement à température ambiante afin de gommer les défauts géométriques des intercalaires et se positionner dans des conditions optimales en amont du cycle de brasage. Un nouveau cycle de pré-chargement à température ambiante doit donc être défini. Une autre possibilité consiste à améliorer le chargement anisotherme, c'est-à-dire pendant le cycle de brasage. La mise en place du modèle de fluage anisotherme pour le comportement des éprouvettes de traction va servir à la construction des lois de fluage pour dimensionner la masse à appliquer pendant le cycle de brasage. Il faut également garder en mémoire que les approches métallurgique et mécanique sont étroitement liées et dépendantes l'une de l'autre.



## Références

- [1] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Ni 201. Technical report, 2012.
- [2] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 600. Technical report, 2016.
- [3] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - AISI 444. Technical report, 2012.
- [4] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 625 - Sheet. Technical report, 2012.
- [5] Liebherr Aerospace Toulouse. Fiche matière - Alliage 625 - Bar. Technical report, 2012.
- [6] D.G. Brandon. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 14:1479–1484, 1966.
- [7] H. Tézenas Du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souaï, R.E. Logé, and J.Y. Guédou. Ingénierie des joints de grain dans les alliages à base de nickel. In *AFM, Maison de la Mécanique, 19ème Congrès de Mécanique, hal-00664517*, 2011.
- [8] N. Souaï. *Contrôle du maclage thermique et de la taille de grains par traitements thermomécaniques dans un superalliage base Ni*. PhD thesis, MINES ParisTech, 2011.
- [9] W.T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, 78(3):275–289, 1950.
- [10] Special Metals. Nickel 200 & 201. <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/nickel-duranickel/nickel-200-201.pdf> (consulté le 06/10/2017).
- [11] Special Metals. INCONEL alloy 600. <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf> (consulté le 18/10/2017).
- [12] UGINE & ALZ Arcelor Group. UGINOX F18MT. <http://www.metallvertrieb.com/uploads/katalog/WDB/ferritische/1.4521-Englisch.pdf> (consulté le 06/10/2017).
- [13] Special Metals. INCONEL alloy 625. <https://f.nordiskemedier.dk/2yu209juqbdw0xca.pdf> (consulté le 18/10/2017).
- [14] A. Col. Emboutissage des tôles - Importance des modes de déformation. *Techniques de l'ingénieur*, bm7510:1–20, 2002.
- [15] A. Col. Emboutissage des tôles - Aspect mécanique. *Techniques de l'ingénieur*, m3181:1–10, 2002.
- [16] H. Tézenas Du Montcel. *Ingénierie des joints de grains dans les superalliages à base de nickel*. PhD thesis, MINES ParisTech, 2012.
- [17] H.J. Bargel and G. Schulze. *Werkstoffkunde*. VDI-Verlag Düsseldorf, 5th edition, 1988.
- [18] E. Lugscheider and H. Krappitz. The influence of brazing conditions on the impact strength on high-temperature brazed joints. *Welding Research Supplement*, 10:261s–267s, 1986.
- [19] X. Wu, R.S. Chandel, H. Li, H.P. Seow, and S. Wu. Induction brazing of Inconel 718 to Inconel X-750 using Ni-Cr-Si-B amorphous foil. *Journal of Material Processing Technology*, 104:34–43, 2000.
- [20] X Wu, R.S. Chandel, H.P. Seow, and H. Li. Wide gap brazing of stainless steel to nickel-base superalloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 113:215–221, 2001.

#### Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

- [21] T. Venkateswaran, V. Xavier, D. Sivakumar, B. Pant, and G.D. Janaki Ram. Brazing of stainless steels using Cu-Ag-Mn-Zn braze filler: Studies on wettability, mechanical properties and, microstructural aspects. *Materials & Design*, 121:213–228, 2017.
- [22] A. Sakamoto, C. Fujiwara, T. Hattori, and S. Sakai. Optimizing processing variables in high-temperature brazing with nickel-based filler metals. *Welding Journal*, 68(3):63–71, 1989.
- [23] E. Lugscheider, T. Schittny, and E. Halmoy. Metallurgical aspects of additive-aided wide-clearance brazing with nickel-based filler metals. *Welding Research Supplement*, 1:9s–13s, 1989.
- [24] S. Yukawa. Review and evaluation of the toughness of austenitic steels and nickel alloys after long-term elevated temperature exposures. *Welding Research Council Bulletins*, 378:1–59, 1993.
- [25] E. Lugscheider, K. Klöhn, and R. Lison. Strength of high temperature brazed joints - Influence of brazing parameters. *Welding Research Supplement*, 10:296s–300s, 1979.
- [26] E.O. Hall. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Physical Society of London*, 64:747–753, 1951.
- [27] N.J. Petch. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 174:25–28, 1953.
- [28] P.J.M. Janssen, Th.H. de Keijser, and M.G.D. Geers. An experimental assessment of grain size effects in the uniaxial straining of thin Al sheet with a few grains across the thickness. *Materials Science & Engineering*, A(419):238–248, 2006.
- [29] C. Keller and E. Hug. Hall-Petch behaviour of Ni polycrystals with a few grains per thickness. *Materials Letters*, 62:1718–1720, 2008.
- [30] J. Hugues. Rapport d’essais mécaniques sur feuillards et intercalaires d’échangeurs thermiques. *MIDIVAL*, pages 1–17, 2015.
- [31] A. Rabinkin. Optimization of brazing technology, structural integrity, and performance of multi-channelled, three dimensional metallic structure. *Proceedings of the International Brazing and Soldering Conference, Albuquerque AWS/ASM*, pages 437–444, 2000.
- [32] A. Rabinkin and S. Pounds. Effects of load on brazing with METGLAS MBF-2005 filler metal. *Welding Journal*, 67(5):33–43, 1988.
- [33] M.S. Yeh and T.H. Chuang. Effect of applied pressure on the brazing of superplastic Inconel 718 superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A:1367–1376, 1997.
- [34] H.L. Eiselstein and D.J. Tillack. The invention and definition of Alloy 625. *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives. Edward A. Loria. The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 1–14, 1991.
- [35] F. Rhines and P. Wray. Investigation of the intermediate temperature ductility minimum in metals. *Transactions of the American Society for Metals*, 54:117–128, 1961.
- [36] S. Perusin. *Conséquences de l’oxydation haute température sur l’injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. PhD thesis, INP Toulouse, 2004.
- [37] C. Bieber and R. Decker. The melting of malleable nickel and nickel alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 221:629–636, 1961.
- [38] R.H. Bricknell and D.A. Woodford. The mechanism of cavity formation during high temperature oxydation of nickel. *Acta Metallurgica*, 30:257–264, 1982.

#### Chapitre IV : Etude des métaux de base et approche mécanique du cycle de brasage

- [39] N. J. Frost and M.F. Ashby. Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics. *Pergamon Press*, 1982.
- [40] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture et mécanique du contact*. Comportement mécanique des matériaux. Lavoisier, 2009.
- [41] A. Burteau, J.-D. Bartout, Y. Bienvenu, and S. Forest. On the creep deformation of nickel foams under compression. *Compte Rendus Physique*, 15:705–718, 2014.
- [42] G. Béranger, J.-F. Tiers, and F. Duffaut. Invar - Famille d’alliages fonctionnels. *Techniques de l’ingénieur*, N2750 V1:1–27, 2009.



## Conclusions et perspectives



Pour aborder cette problématique industrielle complexe qui concerne la mise en œuvre d'une structure, il ne suffit pas de s'intéresser uniquement au brasage de deux éléments mais aux différentes variables impliquées dans la globalité du procédé. Il s'agit en particulier des effets liés aux gradients thermiques inhérents au procédé, aux imperfections géométriques des composants, aux différentes interactions métallurgique-mécanique qui peuvent perturber les conditions de brasage et de ce fait l'intégrité mécanique finale de la structure. Tous les aspects du problème ne pouvaient pas être couverts dans le cadre de ce mémoire de thèse. C'est la raison pour laquelle les propriétés métallurgiques, mécaniques, et thermomécaniques ont été traitées individuellement pour la brasure et chacun des métaux de base avant d'être abordées sous l'angle des interactions.

L'étude de la brasure seule s'est révélée être très instructive. La comparaison entre différents lots d'une même brasure a pu mettre en évidence une importante sensibilité vis-à-vis de la teneur en silicium. Dans le cas précis des essais réalisés dans l'enceinte de brasage industrielle, c'est-à-dire pour des conditions de température et de pression spécifiques, les lots de brasure avec une composition chimique en silicium inférieure à 6,1 %m présentent une microstructure caractéristique composée de dendrites primaires, déterminées comme étant des phases de type  $\text{MnNi}_3$ , associées à des phases eutectiques  $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Les lots de brasure avec une composition chimique supérieure à 6,7 %m de silicium présentent, quant à eux, une microstructure spécifique composée de gros cristaux géométriques  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  associés à des phases eutectiques  $\text{MnNi}_3$  et  $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ . Des essais complémentaires en ATD ont permis de mettre en évidence que la formation des gros cristaux géométriques, en plus d'être liée à une teneur en silicium importante, est associée à une vitesse de refroidissement lente. Ces essais complémentaires ont également montré qu'il était possible d'avoir à la fois des dendrites primaires et des gros cristaux géométriques associés aux phases eutectiques. Ce cas de figure n'ayant jamais été observé dans l'enceinte de brasage industrielle, il faut donc prendre garde aux effets d'échelle. Les essais de laboratoire sont parfois peu représentatifs de la réalité du procédé industriel. Il serait intéressant d'approfondir les ATD avec les différents lots de brasure et des vitesses de refroidissement lentes en couplant les résultats avec des calculs Thermocalc.

Pour ce qui concerne l'effet des évolutions métallurgiques sur les propriétés mécaniques, la résistance mécanique moyenne est la même d'un lot de brasure à un autre. Cependant, les écarts entre les résistances mécaniques minimales et maximales montrent un important gradient de propriétés mécaniques entre les différentes phases. Des mesures précises ont permis de déterminer que la résistance mécanique augmente linéairement avec la teneur en silicium. La brasure est donc, à une échelle très locale, un matériau à gradient de microstructures associé à un gradient de propriétés mécaniques. Ces spécificités peuvent par la suite être responsables d'endommagements et de fragilisations localisés et donc de défauts à l'issue du cycle de brasage. La réalisation d'essais mécaniques sur des éprouvettes de brasure coulées permettrait également d'établir des lois de comportement pour la BNi-8 seule.

D'une manière plus globale, la brasure actuelle, BNi-8 (Ni-24Mn-7Si-5Cu), semble adapter pour l'application industrielle. Une autre nuance de brasure avec une température de brasage plus basse est envisageable : la BNi-2 (Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3B). Cette référence peut être un bon candidat car de nombreuses études sont disponibles sur cette référence associée à différents métaux de base. De plus, les conditions environnementales sont moins contraignantes comparativement aux brasures contenant une grande proportion de manganèse et son intervalle de fusion est inférieur à celui de la BNi-8. La température de brasage pourrait donc être abaissée, ce qui limiterait la dégradation des métaux de base. En outre, cette brasure est disponible dans le commerce sous différents conditionnements, et notamment sous forme de feuillets de brasure, ce qui est un réel avantage pour contrôler l'épaisseur d'un joint comparativement à la poudre. Cependant, cette brasure contient du bore qui forme des borures qui sont réputés néfastes pour la tenue mécanique et à la corrosion. Avant de modifier le métal d'apport, des études préliminaires de faisabilité doivent bien entendu être conduites. Dans les cas où la BNi-8 reste la meilleure candidate, il serait intéressant de limiter le nombre de métaux de base utilisés. L'association de différents métaux de base à des températures aussi élevées que la température de brasage est source d'incompatibilités d'ordre métallurgique et mécanique.

L'étude sur les différents métaux de base a permis, dans un premier temps, de visualiser l'effet d'une faible épaisseur de matière sur les propriétés mécaniques comparativement aux produits épais. En effet, une

augmentation de la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) et de la résistance maximale ( $R_m$ ) a été observée au détriment de l'allongement à rupture ( $A_r$ ) pour les produits minces. Ceci montre le rôle de la taille moyenne des grains qui est plus petite dans le cas des produits minces comparativement aux produits épais mais peut également être relatif à un effet de structure. Ensuite, le cycle de brasage a induit une croissance de la taille moyenne des grains pour le Ni 201, l'Alliage 600 et l'AISI 444. Cet aspect est d'autant plus important que les métaux de base sont des produits minces et donc contiennent à l'état initial un faible nombre de grains dans l'épaisseur. Après le cycle de brasage, les feuillets de métal de base contiennent au maximum un ou deux grains dans l'épaisseur. Le feuillet, initialement polycristallin, se rapproche à la suite du cycle de brasage d'un polycristal plan. Cette évolution métallurgique dégrade les propriétés mécaniques : la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ), la résistance maximale ( $R_m$ ) et l'allongement à rupture ( $A_r$ ). L'Alliage 625 fait exception puisque le grossissement de la taille moyenne des grains est limité et de ce fait l'évolution des propriétés mécaniques l'est aussi.

Ces premières réflexions concernaient les métaux de base sous forme de feuillets. Cependant, pour l'application industrielle, ces feuillets sont mis en forme par emboutissage pour donner des intercalaires. Aucun traitement thermique pré-brasage n'est effectué pour relaxer les contraintes résiduelles des pièces. C'est pour cette raison que le Ni 201, l'Alliage 600 et l'AISI 444 ont subi des prédéformations plastiques de plusieurs pourcents afin de simuler ce procédé de mise en forme. Par la suite, ces éprouvettes ont subi un traitement thermique conforme au cycle de brasage qui a permis de relaxer de manière naturelle les contraintes résiduelles. De ce fait, il n'y a pas d'écart significatif de propriétés mécaniques entre les éprouvettes non prédéformées et prédéformées à la suite du cycle de brasage. Cependant, pendant le cycle de brasage sur un échangeur industriel, les phénomènes associés aux relaxations des contraintes sont tout autres. Effectivement, pour les intercalaires se trouvant au droit des barres de fermeture, la relaxation des contraintes peut être considérée comme naturelle car les efforts sont repris par les barres de fermeture à proximité et la hauteur des intercalaires est maintenue constante dans cette zone. En revanche, vers le cœur du faisceau, loin des barres de fermeture, la structure va relaxer ses contraintes résiduelles dans des conditions de sollicitation imposées par l'empilement des couches. Si cette relaxation de toute la structure n'est pas répartie de manière homogène dans l'ensemble des couches, elle peut être assurée par l'effondrement ou le flambement local ou global d'une ou plusieurs couches. Les conditions de brasage peuvent alors être dégradées à cause de ces instabilités réparties de manière plus ou moins aléatoires.

Un autre phénomène est également à considérer, il s'agit des contraintes d'origines thermiques ou contraintes thermomécaniques. Dans le système considéré, elles proviennent de deux origines. D'une part, du fait que les matériaux qui sont liés entre eux ont des coefficients de dilatation thermique différents. D'autre part, étant donné la taille des structures brasées, les gradients thermiques sont inévitables entre la peau et le cœur mais également entre les angles et les faces du faisceau. Ces contraintes thermomécaniques s'ajoutent alors aux contraintes résiduelles qui elles se relaxent pendant la montée en température. L'utilisation de matériaux possédant des coefficients de dilatation proches permettrait de limiter ce type de contrainte. Il est plus difficile de réduire les gradients thermiques qui sont induits par le procédé de brasage actuel et par la taille des pièces industrielles.

Pour les métaux de base, le Ni 201 semble être un bon candidat pour la passe froide. En effet, il présente des capacités d'emboutissage acceptables et une bonne conductivité thermique, propriétés indispensables pour être utilisé sur des échangeurs de chaleur. Ce métal de base étant quasiment du nickel pur, les interactions avec la brasure sont faibles et les phénomènes de précipitation limités car la solubilité des éléments de la brasure dans le métal de base est importante. De plus, les phénomènes d'interdiffusion et de dissolution entre la brasure et le métal de base semblent améliorer les propriétés mécaniques du Ni 201. Enfin, les essais de fluage anisotherme ont montré que sa faible tenue mécanique au fluage permet une meilleure redistribution des efforts grâce à une remise à niveau de tous les sommets d'ondes qui intervient à des températures plus faibles. Pour toutes ces raisons, le Ni 201 semble approprié pour remplir les fonctions requises par cette application industrielle. Pour la passe chaude, une bonne tenue à la corrosion et en température est indispensable car l'air prélevé sur les moteurs est pollué. Dans ce cas-là, l'Alliage 600 est préféré à l'AISI 444 car il présente globalement un meilleur comportement mais pour un coût plus important.

L'approche métallurgique des interactions entre la brasure et les métaux de base a prouvé qu'il était possible d'avoir une solidification en régime isotherme grâce à un cycle de brasage long mais cette solution

n'est pas retenue car elle diminue fortement l'intégrité des métaux de base et entraîne un coût supplémentaire pour l'entreprise. Une autre possibilité peut être envisagée pour le même objectif, il s'agit des traitements thermiques de diffusion post-brasage.

L'approche mécanique des interactions entre la brasure et les métaux de base a montré qu'il était indispensable d'améliorer le procédé d'emboutissage afin de limiter les défauts géométriques des intercalaires. Ensuite, un nouveau cycle de pré-chargement doit être défini à température ambiante afin de se positionner dans des conditions optimales en amont du cycle de brasage. De plus, le chargement anisotherme peut être amélioré. Pour cela, les lois de fluage vont être utilisées afin de dimensionner la masse à appliquer pendant le cycle de brasage.

Enfin, à moyen terme, l'objectif principal est de développer un modèle de calcul pour le comportement de structures minces brasées multi-matériaux et multi-couches, Figure 1, en englobant l'effet de la température, de l'environnement, du chargement et de la brasure. En effet, pendant le cycle de brasage, la brasure va passer de l'état solide à l'état pâteux et enfin liquide, ce qui va modifier les conditions de contact pouvant être responsables de phénomènes d'instabilités entre les appuis de l'intercalaire et les plaques de séparation.

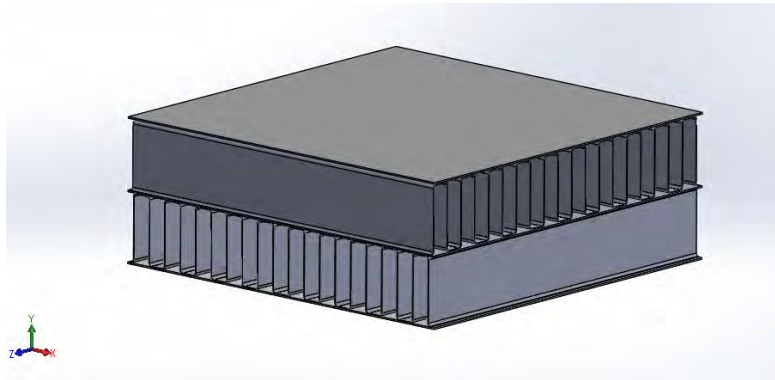


Figure 1 : Type de structure à modéliser pour connaître le comportement en fluage anisotherme avec brasure



## Résumé

Ce travail s'inscrit dans une problématique industrielle relative à la fabrication d'échangeurs de chaleur utilisés dans les systèmes de conditionnement d'air sur avion. Ces échangeurs sont fabriqués à partir de tôles minces embouties en Ni 201, en Alliage 600 ou en AISI 444 brasées avec des tôles intercalaires et des barres de fermeture en Alliage 625. Le métal d'apport utilisé est la BNi-8, composé principalement de nickel, de manganèse, de silicium et de cuivre. Des défauts de brasage peuvent apparaître lors de la fabrication des faisceaux occasionnant un dysfonctionnement de l'échangeur. L'opération de brasage à l'échelle d'un échangeur implique un ensemble de phénomènes physiques couplés, liés au comportement thermomécanique de la structure alvéolaire, à l'hétérogénéité des conditions de brasage et à la métallurgie locale. Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes liés au brasage, plusieurs axes d'études ont été entrepris. Dans un premier temps, le comportement du métal d'apport a été caractérisé avec l'étude des températures de fusion en fonction de la composition chimique, de la microstructure et des propriétés mécaniques associées. En parallèle, les métaux de base ont également été étudiés afin de connaître l'évolution de leur microstructure et donc des propriétés mécaniques en fonction de la température mais aussi de l'état des contraintes résiduelles présent dans le feuillard à l'issue de leur mise en forme par emboutissage. Une étude sur les tôles embouties a également permis d'appréhender le comportement de ces produits minces en fluage anisotherme. Pour finir, afin de se rapprocher des conditions réelles de brasage en milieu industriel, des études ont été menées sur les interactions brasage/métal de base d'un point de vue métallurgique mais aussi mécanique. L'ensemble de ces études a pour objectif de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu pendant le cycle de brasage et de proposer des améliorations pour le procédé (géométrie des intercalaires, cycles thermiques, matériaux utilisés, etc.).

## Abstract

This work is devoted to improving the manufacturing process of heat exchangers used in aerospace applications. Heat exchangers included in air conditioning systems for aircraft are produced by brazing stamped thin alloys sheets made of nickel-based alloys, Alloy 600 and Ni 201, or stainless steel, AISI 444. Separation metal sheets and locking bars of Alloy 625 are used to complete the system. The used brazing filler metal BNi-8 is mainly composed of nickel, manganese, silicon and copper. However, brazing defects appear during the manufacture of the heat exchangers can lead to non-integrity of the components. In order to improve the understanding of the phenomena related to brazing, several axes of investigation have been considered. Firstly, the behavior of the brazing filler metal was characterized by studying the melting temperatures as a function of the composition, the microstructure and the associated mechanical properties. In parallel, the base metals were also studied in order to know the evolution of the microstructure and therefore the mechanical properties as a function of the temperature but also of the state of stress present in the metal sheet induced by the stamping. Studying of stamped thin alloys sheets also allowed to understand the behavior of these thin products in anisothermal creep. Finally, in order to get closer to the actual brazing conditions in industrial environment, studies of the interaction of brazing filler metal/base metal from a metallurgical and mechanical point of view have been carried out. All of these studies pursue aim to better understand the phenomena involved during the brazing cycle and to propose improvements for the brazing process (geometry of stamped thin alloys sheets, thermal cycles, used materials, etc.).